

Sci 1085.14 (41)



HARVARD
COLLEGE
LIBRARY

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXXI.





ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

ZWEITE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ELFTER BAND.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1837.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

H E R A U S G E G E B E N Z U B E R L I N

VON

J. C. POGGENDORFF.

EIN UND VIERZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SIEBZEHNTER.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1837.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

Sci 1085.14 (41)



1527
54-151
1-83

I n h a l t

des Bandes XXXXI der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Seite

I. Ueber die Natur und Bildung der Koralleninseln und der Korallenbänke im rothen Meere; von C. G. Ehrenberg.	1
II. Neue Beobachtungen über die Erregung der Passivität des Eisens; von C. Schönbein.	41
III. Nachträgliche Bemerkungen über das mit Bleihyperoxyd voltaisch combinirte Eisen; von Demselben.	55
IV. Untersuchung über das Maximum der Dichtigkeit von Flüssigkeiten; von C. Despretz.	58
V. Ueber die Aenderungen des specifischen Gewichts, welche das Meerwasser durch die Wärme erleidet; von A. Erman.	72
VI. Harris's elektrische Versuche in verdünnter Luft.	99
VII. Ueber die Oerter der Maxima und Minima des gebeugten Lichts nach den Fresnel'schen Beobachtungen; von K. W. Knochenhauer.	103
VIII. Künstliche Nachbildung von Zwillingskrystallen, welche ohne vorläufige Polarisation epoptische Figuren zeigen, wie sie auf ähnliche Weise am Arragonit beobachtet werden; von J. Müller.	110
IX. Ueber die optischen Kennzeichen der Minerale; von Babinet.	115
X. Beiträge zur meteorologischen Optik; von Demselben.	128
XI. Bestimmung niedriger Temperaturen mittelst des Luftpyrometers, Magnetpyrometers und Weingeistthermometers; von Pouillet.	144
XII. Untersuchung über die Eigenschaften magneto-elektrischer Ströme; von A. De la Rive.	152
XIII. Ueber den thermo-elektrischen Funken; von C. Wheatstone.	160
XIV. Ueber die Erregung thermo-elektrischer Ströme zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen; von Th. Andrews.	164
XV. Ueber die mittlere Zahl von Sternschnuppen, welche man	

während Einer Nacht in verschiedenen Jahreszeiten zu beobachten erwarten darf; von Quetelet	175
XVI. Vorläufige Mittheilung, betreffend Versuche über die Weingährung und Fäulniß; von Th. Schwann.	184
XVII. Ueber die Gährungsfähigkeit des Milchsuckers, von H. Hefs.	194
XVIII. Beschreibung zweier neuen Lampen (zur organischen Analyse und zum Glasblasen); von H. Hefs.	198
XIX. Notiz über den Goldsand am Ural.	202
XX. Das Affiniren durch Krystallisation, ein neuer metallurgischer Prozeß zur Scheidung des Bleis vom Silber.	203
XXI. Notiz über die Schmelzbarkeit des Iridiums; von Bunsen.	207
XXII. Neue Methode zur Auflösung des Iridiums; von L. R. Fellenberg.	210
XXIII. Ueber die Bestimmung der Ausdehnung krystallisirter Körper durch die Wärme; von E. Mitscherlich.	213
XXIV. Analyse eines Antimonerzes von Nasafeld in Lappland; von M. C. J. Thaulow.	216
XXV. Nachträgliches über den Ausbruch des Cosiguina.	221
XXVI. Clarke's magneto-elektrische Maschine.	223

Zweites Stück.

I. Ueber einen Apparat zur Anstellung der Volta'schen Grundversuche; von G. Th. Feebner.	225
II. Ueber die Natur und die Bildung der Koralleninseln und Korallenbänke im rothen Meer; von C. G. Ehrenberg.	243
III. Ueber die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100°; von F. Rndberg.	271
IV. Ueber die Oxydation der Metalle in der atmosphärischen Luft; von P. A. v. Bousdorff.	293
V. Beitrag zur Berechnung der Gestalten des tesseralen Krystallsystems; von Fr. v. Kobell.	314
VI. Ueber die Krystallform des Pbenakits; von E. Beyrich.	323
VII. Beschreibung des Glimmerkupfers; von F. Benecke.	333
VIII. Zerlegung des Kupferglimmers; von F. Borchers.	335
IX. Proportionirte Verbindung von Silberoxyd und Bleioxyd; von F. Wöhler.	344

X. Ueber die Bildung des Bittermandelöls; von F. Wöhler und J. Liebig.	345
XI. Vorschlag zur Einführung eines neuen Arzneimittels anstatt des destillirten Kirschchlorbeer- und Bittermandelwassers; von F. Wöhler und J. Liebig.	366
XII. Ueber die Mandelsäure und einige Salze derselben; von F. L. Winkler.	375
XIII. Zusammensetzung und Constitution der Mandelsäure; von J. Liebig.	384
XIV. Bereitungsmethode des Kalibicarbonats; von F. Wöhler.	392
XV. Ueber Marcet's Xanthic-Oxyd; von J. Liebig und F. Wöhler.	393
XVI. Ueber die Zusammensetzung einiger aus verschiedenen Cinnamomum-Arten gewonnenen ätherischen Oele; von G. J. Mulder.	398
XVII. Beiträge zur Kenntniß des Arsens und seiner Verbindungen; von J. Franz Simon.	424
XVIII. Aufsuchung des Quecksilbers in dem bei der Mercurialsalivation entleerten Speichel; von Leopold Gmelin.	438
XIX. Auflöslichkeit des Quecksilbergases in Wasser; von A. Wiggers.	440
XX. Neue einstiefliche doppelwirkende Luftpumpe; von N. Löwenthal.	442
XXI. Beale's Lampe.	446
Berichtigung.	448

Drittes Stück.

I. Anweisung und Tafeln zur leichteren Berechnung des specifischen Gewichts von Dämpfen aus den Ergebnissen der Beobachtung.	449
II. Versuche über die specifische Wärme der Gase und der Luft bei verschiedenem Druck; von C. G. Suerman.	474
III. Beobachtung über das Gefrieren, von C. Despretz.	492
IV. Ueber das specifische Gewicht des Meerwassers zu verschiedenen Zeiten an denselben Orten des Oceans; von G. J. Mulder.	498
V. Ueber die Kniepresse; von G. Th. Fechner.	501

VL	Theorie der Farben dünner Blättchen; von Airy.	512
VII.	Beobachtungen über die magnetische Abweichung, Neigung und horizontale Intensität zu Mailand im Jahre 1836, nebst Angabe eines neuen Inclinatoriums. Aus einem Schreiben an Alexander v. Humboldt von Kreil.	521
VIII.	Gleichzeitige Beobachtungen der magnetischen Abweichung, Neigung und Intensität zu Mailand im Jahre 1837. Aus einem zweiten Schreiben an Al. v. Humboldt von Kreil.	528
IX.	Uebersicht der im Jahre 1836 zu Braunsberg in Ostpreußen angestellten meteorologischen Beobachtungen; von J. Feldt.	538
X.	Resultate der Karlsruher meteorologischen Beobachtungen von 1834 und 1835; von Dr. Otto Eisenlobr.	546
XI.	Ueber das Massenverhältniß der jetzt lebenden Kiesel-Infusorien und über ein neues Infusorien-Conglomerat als Polirschiefer von Jastraba in Ungarn; von Ebrenew.	555
XII.	Nachtrag zu dem Aufsatze über die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100°; von F. Rudberg.	558
XIII.	Ueber Actine; von J. F. W. Herschel.	559

Viertes Stück.

I.	Ueber die Natur der Harnsäure; von Liebig und Wöhler.	561
II.	Das Jervin, eine neue Pflanzenbase; von Ednard Simon.	569
III.	Ueber die Oenanthsäure und den Oenanthsaure-Aether; von J. Liebig und Pelonze.	571
IV.	Ueber das Oel der aus Getraide destillirten Getränke; von G. J. Mulder.	582
V.	Neue Darstellung des Chromalauns; von R. F. Marchand.	594
VI.	Ueber die Ätherschwefelsauren Salze; von R. F. Marchand.	596
VII.	Chemische Untersuchung des Bergbolzes von Sterzing in Tyrol; von M. C. J. Thaulow.	635
VIII.	Ueber die Ermittlung der Schwefelsäure in gerichtlich-medizinischen Fällen; von J. F. Simon.	643
IX.	Ueber ein neues Vorkommen des Arsenikkupfers in Chili; von Zinken.	659
X.	Klimatischer Unterschied der Ost- und Westküste von Nord-Amerika.	661

I. *Ueber die Natur und Bildung der Korallen-
inseln und der Korallenbänke im rothen
Meere; von C. G. Ehrenberg.*

(Aus den Denkschriften der K. Preuss. Acad. der Wissenschaften.)

I. Vom Totaleindrucke des Lebens der Ko-
rallenbänke und den Verwandlungen der
Korallenthier.

Die Korallenthier, von denen die bekannte, als Schmuck dienende rothe edle Koralle nur Eine Form, und der unbedeutendste Theil ist, sind nicht bloß für Naturbeschreibung und Naturgeschichte im engeren Sinne merkwürdig, sie gehören zu den zahlreichsten, auffallendsten, unbekanntesten und am einflussreichsten erscheinenden Formen des organischen Lebens. Mit Schalthieren zusammengeschichtet, bilden die durch sie erzeugten Kalkmassen bald hohe Gebirge, bald den Boden weit ausgedehnter Landstrecken, und ihre fossilen Ueberreste dienen dem aufmerksamen Geognosten als Anzeigen für Veränderungen und Bildungsperioden der verschiedenen Theile der Erdrinde. Aber nur in ihrer Auflösung, todt und fragmentarisch, sind diese Spuren der Korallenthier, deren Einfluss man in der Geognosie bewundert und zu wichtigen Resultaten benutzt. Weit angenehmer überraschend ist die Erscheinung ihrer Formen dem Reisenden, welcher die Küsten des Südmeers berührt, und dieselben in ihren Wohnsitzen lebendig und ebenfalls in einer über Alles herrschenden Verbreitung erblickt. Dort wetteifern die blumenförmigen Thiere der pflanzenartigen Korallenstöcke mit den prächtigsten Farben unserer schön-

sten Blumen, und hinderte nicht der Lichtreflex des Wassers die Uebersicht einer gröfseren Fläche unterhalb des Meerespiegels, so würde die Masse des Schönfarbigen, Lebendigen, blumenartig Geformten, welches den flachen Meeresboden bekleidet, ganz das Bild geben, das uns an unseren Wiesen und Fluren zu ihrer Blüthezeit erfreut, ja es würde Den, welcher die asiatischen Kirgisensteppen sah, an die Tulpenflor erinnern, die, in unabherrlicher Weite sich erstreckend, unter den günstigsten Umständen ein zaubervolles und feenhaftes Gegenstück unserer lieblichen kleinen Gärten bildet.

Ob nun aber gleich eine solche Uebersicht über die Wiesen der Thierpflanzen, welche man gewöhnlich Korallenbänke nennt, nicht in dem Grade zu erlangen ist, wie wir es an den Gärten und Wiesen der Luftpflanzen bis in weite Ferne hin erreichen, so werden doch auch solche Reisende, welche nicht gerade als Naturforscher sich speciell an dem Baue und den Gesetzen der Formen der organischen Wesen und deren belehrender Zusammenstellung und Vergleichung erfreuen, durch den Reichthum des Formenwechsels und durch die bald metallisch glänzenden, bald zarten und lieblichen Farben dieser lebendigen Blumen überrascht und begeistert. Wie die Bilder des Kaleidoskops gehen vor dem Auge des am seichten Meeresufer hingehenden, oder auf seinem Schiffe über das Korallenriff bei eintretender Windstille langsam hingleitenden Bewohners des Festlandes diese Bevölkerungen ihm ganz neuer Fluren vorüber. Er sieht Sträucher und Bäumchen auf und um scheinbar abgerundete Felsblöcke versammelt, welche, selbst in blendende metallische Farben gehüllt, einen anderen Charakter, als den der Felsmasse verrathen.

Glücklicher und genussreicher als der Wanderer an der Küste, wo die ungleiche Meeresböhe nur krüppelhafte Producte dieser Art kümmerlich gedeihen läfst, erkennt der, auf nicht allzugrofssem Fahrzeug Schiffende,

während der Windstille diese Bürger eines neuen, ihm unbekannten Reiches auf den üppigen Korallenbänken des tieferen Meeres. Tausendfach angeregt und brennend vor Wissensbegierde steigt er endlich in die Schaluppe, und bemüht sich, an einer seichten Stelle sich einiger der schönsten dieser Formen zu bemächtigen, um sie näher zu betrachten. Das ihm behülfliche Schiffsvolk oder er selbst steigt aus in das Wasser, aber mit ihrem Auftreten auf den Korallenboden verschwindet allmählig um sie her all die schöne Farbenpracht, welche diesen Boden so eben schmückte. Der strauchartige, blendend rosenrothe Gegenstand, welcher die Aufmerksamkeit und Phantasie des Reisenden so eben am lebhaftesten erregte, wird als ein brauner unscheinbarer Körper in die Höhe gebracht, und es findet sich, daß das kurz vorher für das Auge so liebliche, weiche, bunte Gebilde ein harter, rauher, mit braunem dünnem Schleim überzogener Kalktuff ist. Man glaubt, sich geirrt zu haben, und wiederholt die Bemühungen und Versuche mit gleichem Erfolge, bis man sich überzeugt, daß hier eine Verwandlung stattfinde, die der Reisende, je nach seiner Geistesbildung, für Wunder und Zauberei oder für merkwürdige, eines mühevollen und sorgfältigen Nachforschens werthe Naturerscheinung hält.

Immer weiter noch ergötzt sich nun der forschende Reisende im Südmeere an dieser Zauberwelt. Einer großen purpurfarbenen Päonien-Blume ähnlich sieht er hier im Korallenriffe ein herrliches, lebendiges, mit zahlreichen farbigen Fäden und Frangen besetztes, brennend-rothes oder auch lieblich smaragdgrünes Wesen. Ein Schritt in seine Nähe macht, daß es verschwindet, und in eine fleischige, unförmliche graue Masse verwandelt wird und zusammenschrumpft. Es war eine *See-Anemone*, deren einige 2 Schuh im Durchmesser führen, und plötzlich sich auf einen Raum von $\frac{1}{2}$ Schuh bis 3 Zoll zusammenziehen.

Wie die Colibris der amerikanischen Erdhälfte um die Blumen der tropischen Pflanzen spielen, so spielen kleine, prachtvoll mit Gold, Silber, Purpur und Azur gefärbte, kaum einige Zoll an Gröfse gleichende und nie gröfser werdende Fische um die blumenartigen Korallenthierc, an denen schönfarbige, schalenlose, wundersam gestaltete Schnecken (Aeolidien) die blumenblattartigen Fangarme eben so, wie die Raupen und Gartenschnecken an den Pflanzen die Blumenblätter, abnagen. Ganz besonders überraschend pflegen noch Formen zu seyn, welche den Blätterpilzen so vollkommen gleichen, dafs sie jedes Reisenden Aufmerksamkeit sogleich ganz in Anspruch nehmen. Sie liegen, nebst langstacheligen Seeigeln, klaffenden, buntfarbigen Riesenmuscheln, gewimperten Porcellanschnecken u. s. w. im Sande zwischen den Korallenstöcken, und sind im Wasser von brauner oder auch von brennend rother Farbe mit schön grüner Mittelscheibe, welche zuweilen einen rothen Ring, zuweilen auch radienartige branne Streifen hat. Werden sie berührt, so verschwindet ihre helle Farbe, und an die Luft gebracht, erscheinen sie wie hart versteinerte Blätterpilze, ohne Spur von Leben, nur mit einem sehr dünnen, mit dem Messer kaum abzuschabenden, Schleimüberzuge von bräunlicher Farbe, in dem nur der sehr aufmerksame Beobachter das eigentliche weiche Thier erkennt, welches, den so grofsen, zuweilen bis 1 Fuß im Durchmesser führenden pilzartigen Stein in sich bildet.

Diese wunderbaren Verwandlungen sind längst bekannte und in den Annalen der Menschengeschichte schon früh angemerkte Thatsachen. Die alten Griechen, denen fast nur die edle rothe Koralle des südlichen Mittelmeeres bekannt und schätzbar war, nannten diese von ihnen für Pflanzen gehaltenen weichen und lieblichen, bei roher Berührung sich in Stein verwandelnden Körper: *Jungfrauen des Meeres*, *Κόρυς* oder *Κούρη ἀλός*, woraus, wie Sprachforscher (Gesner, Fabri Thesaurus)

schon bemerkt haben, die späteren bereits in früher Zeit das Wort *Curalia* und *Corallia* bildeten. Dafs diese so augenscheinlichen wundersamen Verwandlungen von Ovid, dem lateinischen Dichter der Verwandlungen, nicht würden übergangen seyn, ist leicht zu glauben, und seine Verse:

*Sic et Curalium, quo primum contigit auras
Tempore durescit: mollis fuit herba sub undis —*

Wie das Curalium auch, sobald es die Lüfte berührt,
Plötzlich erhärtet: es war ein weiches Kraut doch im Meere —

geben den Beleg dazu. Ausführlicher beschreibt Plinius später (*L. XIII c. 25* und *XXXII c. 2*) diese Verwandlungen und leitet das Wort *Curalia* vom griechischen Worte *Κορῶν*, das *Abschneiden*, her, weil sie unterm Wasser abgeschnitten würden; jedoch ist weder dieses richtig, noch jenes wahrscheinlich. Er giebt Alexanders Soldaten und König Juba II. als Gewährungsmänner für das plötzliche Erhärten der Korallen an. Nach Solin's Angabe nannte Metrodorus die Korallen nach dem 109 (nach Plinius (*VII, 48*) 108, nach Cicero (*de senectute, c. 5*) 107) Jahr alt gewordenen Redner Gorgias in Thessalien (nach Plinius in Sicilien) Gorgien, gleichsam als ob sie vor Alter endlich versteinerten, wofür man später wohl durch Verwechslung das bekanntere Wort *Gorgonia* setzte, welches bei Linné und den neueren Schriftstellern die *Hornkorallen* bezeichnet, obwohl die Gorgonen umgekehrt durch ihren Anblick Versteinering erregten, und Plinius nur die rothe Steinkoralle als Edelstein *Gorgonia* nennt (*L. XXXVII c. 10*) Ovid erzählt (*Met. IV, 749*), dafs Perseus das Haupt der getödteten Gorgo auf Seepflanzen gelegt habe, die daher sogleich versteinert seyen, und die nun immer versteinerten, sobald sie an die Luft kämen. Vielleicht ist also Ovids poetische Einkleidung die Ursache des Namens *Gorgonia* für *Curalia* bei den

Spätern geworden, denn er selbst nennt jenen Namen nicht. Dioscorides führt zur Zeit von Christi Geburt die Korallen (*Κοράλλιον*) unter den Pflanzen auf, und setzt dazu: die Korallen sind, wie Jedermann weiß, Seepflanzen, die man auch *steinerne Bäume* (*Lithodendra*) nennt. Vor Dioscorides erwähnt ihrer aber schon Orpheus, vielleicht, wenn nicht die Schrift einem neueren Orpheus angehört, 1200 Jahre vor Christo, als besonderer Steinarten, unter den Mineralien, und rühmt die Wirkung des *Κορράλιου* gegen Scorpionstich und Schlangengift. Eben so berichtet Theophrast, Schüler des Aristoteles, 260 vor Christo, in seiner Mineralogie: »Auch das Curalium (*Κορράλιον*) ist wie ein Stein, roth von Farbe und angewachsen (*περιφερές*, wohl *περιφυές*?) wie eine Wurzel.« In der Thiergeschichte des Aristoteles findet sich der Name nicht.

Die früheste Angabe eines Augenzeugen über das plötzliche Erhärten der weichen Korallen (denn alle noch früheren Angaben tragen, da sie immer von dem (unmöglichen) Abschneiden der Korallen sprechen, den Charakter unverbürgter Gerüchte) habe ich doch erst in Monconnys's Reise vom Jahre 1630 gefunden, und sie bezieht sich ebenfalls auf das rothe Meer, dessen Korallenreichthum schon Strabo und Plinius kannten. Monconnys's Worte sind, wie es mir scheint, von Spätern, ohne die Quelle zu nennen, oft abgeschrieben worden, obwohl immer mit Veränderungen und Zusätzen, weil man das Wunderbare mehr als das Wahre liebt. Dieser französische Reisende erzählt, nach der deutschen Uebersetzung seiner Reisebeschreibung, S. 256, Folgendes:

»Nach der Mahlzeit fischten wir die Art von oben beschriebenen versteinerten Pfifferlingen, Muscheln und allerhand Bäumchen in dem rothen Meere, die man da an langen Orten in Menge findet, weil das Meer daselbst so seichte ist, daß man, als wie in einem Brun-

nen, alles, was auf dem Grunde liegt, ganz deutlich sehen kann, und ist der Grund mit unzähligen solchen Kräutern und dergleichen von allerhand Farben angefüllt, die aber von Ferne wie Purpur scheinen, wessentwegen ich auch erachte, daß das Meer den Namen des rothen Meeres bekommen habe¹⁾).

»Ich war so curieux und stieg selber hinab auf eine Meile Weges weit an dem Strande, und hatte ein Paar Stunden lang das Vergnügen, eine große Menge von solchen Bäumchen, Schwämmen und Muscheln zusammenzulesen. Die Schwämme sind hart und an den Sand angewachsen, mit den Füßen habe keine fühlen können, so sehr ich mich auch bemühte, und die man aufschete, sind roth und hart, damit sie aber weiß werden, legt man sie an's Ufer, da sie von den Wellen abgespült und von der Sonne getrocknet werden, und sich also bleichen. Wenn diese Bäumchen noch unvollkommen, oder noch nicht reif sind, so gleichen einige den feuchten Schwämmen, welche an den alten Bäumen wachsen, etliche aber den gekörnten Füßen einer Meerspinne, sind weich und so voll Wasser, daß man sie wie einen feuchten Schwamm ausdrücken kann. Und da haben sie allerhand Farben: blau, violet, grau, braun, grün, weiß, welches wunderbarlich anzusehen²⁾. So weit Moncou-

1) Diese Beobachtung ist nicht ganz unbefangenen gewesen, indem die bräunliche Färbung der Tang- und Korallenflächen weder purpurroth, noch dem rothen Meere eigenthümlich ist. Auch ist das rothe Meer weit eher seiner Tiefe, als der Seichtigkeit wegen merkwürdig, indem meist nur ein schmaler Küstenraum und die Korallenriffe seichte Stellen bilden, wovon ich später ausführlicher sprechen werde.

2) In Bezug auf diese Stelle schrieb der Medicinal-Assessor Dr. Bruckmann in Wolfenbüttel 1745 seine kleine Abhandlung im 8. Bande der *Acta Naturae Curiosorum*, überschrieben: *Lapides fungiformes Maris rubri*, in welcher jedoch nichts Neues oder sonst Bemerkenswerthes enthalten ist, und die, da der Verfasser unbekannt mit Peyssonel's und den durch denselben

nys. Liest man die Worte dieses Beobachters wiederholt aufmerksam durch, so ergibt sich aber fast auch zur Gewissheit, daß er nur harte Korallen selbst beobachtete, dagegen die Nachricht vom anfänglich weichen Zustande dieser Körper aus den Erzählungen der ihn begleitenden Araber aufgenommen hat.

Die erste sichere eigene Beobachtung von weichen Korallen findet sich, meines Wissens, in der Reisebeschreibung des nachmaligen Präsidenten der *Royal society* in London, Hans Sloane, welcher zu Ende des 17. Jahrhunderts (1695) in Madera und Jamaica war, und 1707 ein bekanntes grosses Werk in zwei Folio-bänden mit vielen, aber zu flüchtig gearbeiteten Kupfern herausgegeben hat. In diesem findet sich im ersten Theile, p. 55, die Bemerkung, daß die *Sternsteine* (*Lapides Astroitae, Astraeae*) im Jugendzustande weich seyen, und auf Tafel 21 Fig. 1 bis 3 sind Abbildungen von einem dergleichen mit dem Namen *Lapides astroitis sive stellaris primordia* (Jugendzustand des Sternsteins). Uebrigens hält er viele ganz verschiedene Arten mehrerer Gattungen der *Sternkorallen* für Entwicklungszustände einer und derselben weichen Form, und bildet eine Versteinerung aus England (!) als vollkommensten Zustand derselben ab. Im ersten Anfange sollen die Sternsteine gallertartig wie Eiweiss oder Sternschnuppen (!) seyn, dann opak werden. Es ist jedoch keinem Zweifel unterworfen, daß dieser Reisende *Lederkorallen*, welche nie hart werden, für junge, noch weiche *Steinkorallen* hielt, und die von ihm gezeichnete Form ist schon 1776 von Ellis und Solander zur Warzen-Zoanthe (*Alcyo-*

angeregten Beobachtungen geblieben war, auch dem damaligen Stande der Wissenschaft, der wohl noch sehr erschwerten Communication wegen, nicht gemäß war. Er hat ein Fragment der *Fungia agariciformis* abgebildet und den Text aus Moncon-nys's Reihe entlehnt. Ein Reisender scheint ihm ähnliches vom rothen Meere mündlich berichtet zu haben.

nium mammosum, *Mammillifera mammosa*) mit Recht gezogen worden.

Fast ein volles Jahrhundert nach Monconny's (1720) besuchte der englische gelehrte Theolog Thomas Shaw den Orient und das rothe Meer, gerade zu jener Zeit, wo des Grafen Marsigli Beobachtungen über die Pflanzennatur der Korallen in Frankreich großes Aufsehen machten. Ganz in den Sinn der Pflanzennatur dieser Körper eingehend, sah er die von ihm recht wohl erkannten Fangarme der kleinen Thiere für Würzelchen an, und bewunderte darin, daß diese Würzelchen viel zahlreicher seyen, als die einfachen dicken Wurzeln der Landpflanzen, die weisen Einrichtungen der Natur. Obschon dieser Reisende eine große Anzahl von Korallen-Arten des rothen Meeres detaillirt beschrieben, mithin auch speciell beobachtet hatte, so findet sich doch nirgends bei ihm eine Bemerkung über den erst weichen, dann erhärteten Zustand derselben. Es sey mir erlaubt, folgende Worte dieses Reisenden in der Uebersetzung anzuführen:

»Was aber der Botanik (an der Küste Arabiens) in den verschiedenen Klassen der Landpflanzen mangelt, das ist reichlich durch die Seepflanzen ersetzt, indem es vielleicht keinen Ort weiter giebt, der eine so große Menge davon enthielte, als der Hafen von Tor. Beim langsamen Fortrudern auf der windstillen Oberfläche des Wassers zeigte sich da dem Auge eine so große Mannigfaltigkeit von Madreporen, Tangen oder Algen und anderen Seegewächsen, daß ich mich nicht enthalten konnte, sie, wie es ehemals Plinius ¹⁾ gethan hatte, für einen unterseeischen Wald zu halten. Die ästigen

1) Lib. XIII, c. 25: *Nascuntur et in Mari frutices arboresque, minores in nostro. Rubrum enim et totus Orientis Oceanus refertus est sylvis. — In Maro vero Rubro sylvas vivere, laurum maxime et olivam ferentem baccas et cum pluit fungos, qui sole tacti mutantur in pumicem. Fruticum ipsorum magni-*

Maschenkorallen (Madreporen) berechtigten ganz besonders zu dieser Vergleichung, denn ich sah deren mehrere, die 8 bis 10 Fufs hoch waren, und von diesen hatten einige einen pyramidalen Wuchs, wie Cypressen, andere breiteten ihre Zweige aus, wie die Eichen, nicht zu gedenken einer gröfsen Anzahl anderer, welche wie kriechende Pflanzen sich über den Boden des Meeres verbreiteten.«

»Aufser diesen ästigen Arten mag man noch die *Seepilze*, *Hirnkorallen*, *Sternkorallen* und andere Korallenkörper hinzudenken, die zuweilen Gruppen oder Massen von auferordentlicher Gröfse bilden, und in Tor nicht nur als Kalk, sondern auch als vorzüglichstes Baumaterial für die Häuser dienen. Die eigentlichen *Seepilze* sind immer mit einer Art kleiner Wurzel an den Felsen festgewachsen und ihre Furchen sind, umgekehrt wie bei den Landpilzen, oberhalb ¹). Diese Korallenart, so wie die *Hirnkoralle*, scheint in ihrer Form eine gewisse eigenthümliche Bildung immer festzuhalten; die anderen Korallenkörper aber haben zwar auch jeder seine besonders gebildeten Sternchen und Zeichen, wodurch man sie unterscheiden kann; allein das ist nur an der Oberfläche. Denn da sie keine Spur von Wurzel haben, so kann man sie nur als unförmliche Massen von Korallen-

tudo ternorum est cubitorum, caniculis referta, ut vix prospicere e navi tutum sit, remos plerumque ipsos invadentibus.

- 1) Man sieht leicht hieraus, dafs Shaw die eigentlichen freien *Pitz-Korallen* (*Fungia*) nicht gefunden, oder mit der ansitzenden, etwas ähnlichen *Distel-Koralle* (*Caryophyllia lacera*) verwechselt hat, welche nach ihm nur Savigny wieder dort (bei Sues oder Cosseir) beobachtete. Seine *Hirn-Koralle* war offenbar *Macandra labyrinthica*, und seine *Stern-Korallen* waren mehrere Arten der Gattungen *Astraea* und *Favia*. Das was Shaw Madreporen nennt, sind meistens Arten der Gattung *Heteropora* (*Kronen-Korallen*). So sah denn das Korallenriff bei Tor im Jahre 1720 in seiner Bevölkerung ziemlich gerade so aus, wie hundert Jahre später, im Jahre 1823.

substanz ansehen, die, wie sie allmählig wachsen, die Gestalt der Felsen, Muscheln und anderer Gebilde, welche ihr Wachsthum berührt, annehmen, während diese ihnen als Form dienen« u. s. w. Shaw, *Voyage Traduct. franc. T. II* p. 85.

Sonderbarerweise hat Peter Forskål, welcher 1742 mit Niebuhr auf Befehl der dänischen Regierung Arabien und das rothe Meer als Zoolog und Botaniker bereiste, und den wir sonst sehr häufig als einen sehr genauen und unbefangenen Forscher wieder erkannt haben, sich wohl gerade so, wie früher Sloane, täuschen lassen, indem auch er das Erhärten der Korallen an der Luft beobachtet zu haben berichtet. Er sagt nämlich p. 132 seiner Beschreibung der arabischen Thiere (*Descriptio animalium caet.*): »Auf diesen Korallenriffen entdeckt ein eifriger Beobachter in Einem Tage mehr Unbekanntes, als anderswo im ganzen Jahre. Riffe und Felsen, welche den Schiffen, besonders den das hohe Meer fürchtenden Türken, die daher zwischen den Inseln fahren, unbequem sind, sind werthvoll für den Gelehrten. Als die große Wissenschaft des Schiffers gilt hier, diese Untiefen zu kennen und zu vermeiden. Von weitem erkennt man sie an ihrer weißlich-grünen Farbe, wodurch sie, im Gegensatz der kahlen, sandigen und traurigen Küste, dem müßigen Beschauer zur angenehmen Unterhaltung werden. Ich habe solche Steine (*saxa*) sich bis auf 10 Klafter erheben gesehen. Nimmt man sie aus dem Wasser, so findet man sie oben weich, dann immer mehr und mehr knorplig, und am Grunde sind sie festes Gestein« ¹⁾).

- 1) *His in locis observator curiosus plura detegit paucis diebus, quam toto anno alibi. Scopuli et saxa littorea hic pretiosa sunt eruditis, incommoda navigantibus; Turcis praesertim, qui altum mare timent et inter insulas proficiscuntur. Magna putatur scientia nuntiae haec brevia prospicientis et evitantis. Discernuntur e longinquo colore ex albo-virescente; grato ocu-*

Allerdings muß man aus diesem letzten, so allgemein und deutlich ausgedrückten Satze schließen, daß Forskål entweder das Versteinern der weichen Korallen an der Luft beobachtet habe, oder daß er bemerkt habe, daß die jüngeren Triebe und Spitzen der Steinkorallen immer weich seyen, die Mitte knorplich und die Basis allmählig schon im Meere zu Stein werde. Obwohl ich aber Forskåls Worte im Gedächtniß und sein Buch auf der Reise im rothen Meere bei mir hatte, so ist mir doch jener Satz ganz unerklärlich geblieben. Alle wahren *Steinkorallen* fand ich unterm Wasser bis auf die Spitzen immer hart, gerade so, wie es schon im Jahre 1599 der holländische Reisende Linschoten vom Kanal von Mosambik, und im Jahre 1702 der Engländer Strachan von Ceilan berichteten ¹⁾, und die genauere Untersuchung der einzelnen obersten Thiersterne bestätigt auch im trocknen Zustande diese Erfahrung so leicht und zur Ueberzeugung, daß kein Zweifel darüber seyn kann. Andererseits finden wir eben da viele, immer weiche und nie zu Stein erhärtende Leder- und Schwamm-Korallen. Nur irgend eine dieser ästigen *Schwammkorallen*, vielleicht eine Art der *Finger-Hal-*

lis otiosis spectaculo; opposito littoribus nudis, arenosis et tristibus. Usque ad decem Orgyas vidi haec saxa surgentia. Dum aquis extrahuntur, suprema parte inveniuntur mollia, inde magis magisque cartilaginosa; fundus est lapis solidus.

- 1) Linschoten sagt: *Ces escueils (Baixos de India, d. i. Basas de India) sont pour la plus part de pierre de corail, dur, aigu, de couleur noire, blanche et verte, horribles a voir*, und erzählt, daß im Mai 1568 das Admiralschiff von S. Jacques darauf unterging. *Histoire de la navigation de Jean Hughes de Linschot. Amsterdam 1638, p. 149.* Strachan berichtet Folgendes: *These branches (of Coral) are not softer when they are young, then when they are ripe, yet i have observed a slime upon them always when they are under water, which i suppose is the substance which petrifies. Phil. Transact. 23, p. 1248. 1702.*

cyonien (*Lobularia*), deren es dort viele und sehr verbreitete giebt, wovon einige, so lange sie ausgedehnt sind (besonders *Lob. leptoclados*), den ästigen Madreporen in Größe, Form und Farbe sehr gleichen, könnte wohl Forskäl im Anfange seiner Untersuchungen auf einen Augenblick irre geleitet haben, so daß er die darüber zurückgelassene schriftliche Bemerkung, welche Niebuhr im Nachlasse des Verfassers nicht zu unterdrücken wagte, wohl schwerlich selbst bekannt gemacht haben würde. Bei den Lobularien fühlt sich allerdings auch die hautartig ausgebreitete Basis bei der Zusammenziehung des Ganzen härter an, als die biegsamen Spitzen, und da die Enden der Aeste dünner sind, so sind sie auch biegsamer und selbst weicher, als die dickere Mitte des Polypenstockes. Diese Verhältnisse, das Neue der Erscheinung und die Eile des Reisemoments mögen wohl Forskäl's Irrthum complicirt haben. Vielleicht war auch die im Anfange aufgeschriebene Bemerkung noch gar nicht das Resultat seiner Beobachtung, sondern eine Mittheilung des Schiffsvolkes, die ihn zu späterer eigenen Untersuchung erst anregen sollte. Uebrigens nennt Forskäl die unterseeischen Korallenriffe: *Korallenberge* (*montes Lithophyti*), was nicht auf Versteinerungen hinleiten darf, und sein Ausdruck bei den Korallenbeschreibungen: *legi in montibus Djeddae septentrionalibus*, soll offenbar nicht sagen: ich fand sie auf den Bergen bei Djedda, sondern: auf den unterseeischen Korallenriffen daselbst.

Erst in der neuesten Zeit ist man durch die Bemühungen und Resultate des höchst ausgezeichneten, leider an den Folgen jener Reise in Aegypten erblindeten und schon verstorbenen französischen Gelehrten Jules-César Savigny, eines der fleißigsten und wissenschaftlichsten Herausgeber der *Description de l'Epypte*, auf die bis dahin weniger beachteten weichen Korallenthiere des rothen Meeres aufmerksam geworden, welche durch ihre Aehnlichkeit mit den steinerzeugenden alle jene Ver-

wechselungen und alten Nachrichten vom Versteinern an der Luft hervorgebracht haben mögen. Diesen Untersuchungen und Nachrichten Savigny's aus den Jahren 1799 bis 1801 zufolge bildete Lamarek eine neue Familie der Korallen unter dem Namen *Röhrenpolypen* (*Polypes tubulifères*), und Schweigger, welcher im Hunter'schen Museum in England Exemplare von *Straufskorallen* (*Xenia*), die Lord Valentia aus dem rothen Meere mitgebracht hatte, untersuchen konnte, machte im Jahre 1819 (Beob. auf naturh. Reisen, S. 91) von Neuem, und ganz besonders darauf aufmerksam, daß es eine Familie *korallenähnlicher Thierpflanzen ohne leblose Substanz* gebe, welche theils anemonenähnliche, theils hydernähnliche Thiere enthalte und parallel mit den Steinkorallen fortgehe, S. 100. Was Schweigger nur kurz und fragmentarisch andeutete, und vermuthete, Savigny aber, wahrscheinlich (wie aus den übrigens schönen Abbildungen hervorgeht) wegen Unvollständigkeit seiner Beobachtungen, nie im Detail bekannt gemacht hat, glaube ich in einer früheren Abhandlung ¹⁾ durch viele neue Beobachtungen festgestellt zu haben, was ich denn hier nicht wiederhole, aber später noch specieller abzuhandeln gedenke.

Wie in den früheren Zeiten, ist auch ganz neuerlich ein sehr achtbarer Reisender noch in jene Verwandlungsideen eingegangen. Der englische bekannte Seefahrer und Admiralitäts-Secretär John Barrow, welcher die Erhebung der Inseln im stillen Oceane dem Einflusse der Korallenthiere zuschreibt, bezeichnet diese Thiere als gallertartige Würmer, welche weich und biegsam wie Wachs wären, und erst hart würden und versteinerten, wenn das Leben erloschen sey ²⁾. Die Bildung einer

1) Enthalten in den Denkschriften der Academie.

2) In der Zeitschrift: *das Ausland*, 1832, No. 16 und 18, ist von ihm folgender Bericht, den er in der geographischen Gesellschaft zu London, deren Vicepräsident er ist, 1831 gegeben, in der Uebersetzung mitgetheilt worden. Im ersten Bande der Schrif-

zahllosen Menge, zum Theil ausgedehnter und bewohnter Inseln des Südmeeres schreibt dieser geübte Küsten- und Meereskenner, wie mehrere vor ihm, den aus großer Tiefe sich erhebenden und erhärtenden Bauen dieser kleinen Thiere zu, und ertheilt ihnen somit das Zugeständniß eines bewundernswürdigen Einflusses auf die Gestaltung der Erdoberfläche.

Die Wichtigkeit, welche die Korallenthiere durch

ten der Gesellschaft ist derselbe jedoch nicht enthalten: »Von allen Revolutionen, die durch Vulkane auf der Oberfläche der Erde hervorgebracht werden, ist unstreitig die merkwürdigste, und bis auf die neuesten Zeiten noch am wenigsten erforschte, jene, welche Theile vom Grund des Oceans bis an dessen Oberfläche oder nur wenig unter dieselbe erhebt, die später durch die schöpferische Arbeit kleiner unbemerkter Wesen, denen in der Klassifikation des großen Systems der Natur kaum ein Platz angewiesen ist, in fruchtbare Erde verwandelt werden. Wir wissen nur wenig über ihre physische Organisation, und die Mittel, deren sie sich zur Ausführung ihrer gigantischen Banten bedienen, und haben ihre ungeheure Thätigkeit mit dem Ausdruck *Instinct* bezeichnet; mit Hunter würden wir vorziehen, ihn den *Sporn der Nothwendigkeit* zu nennen.«

»Unglaublich würde man es finden, daß diese kleinen gallertartigen Würmer tausende von Inseln und Morgen Landes im atlantischen, und besonders im stillen und indischen Ocean geschaffen haben, wenn man sie nicht gewissermaßen immer in Arbeit getroffen hätte. Wenn man weiß, daß diese kleinen netten Röhrchen von kalkartigem Stoffe, wenn sie aus dem Meere gezogen werden, weich und biegsam wie Wachs sind, und erst hart wie Stein werden, wenn das Leben dieser kleinen Thiere erloschen ist, so kann man über die Art ihrer Beschäftigung während ihres Lebens nicht länger in Zweifel seyn. Die Vermehrung der Inseln selbst und ihre Vergrößerung dürfte auch keinem Zweifel mehr unterworfen seyn; allein diese Arbeit schreitet langsam und schweigend vorwärts, und die Beobachtungen sind noch zu neu und zu wenig zahlreich.« — Hr. Barrow empfiehlt zur Untersuchung die Malediven-Inseln bei Ceylan, deren Zahl Ibn Batuta auf 2000 angiebt, die aber Peyrard de Laval auf 12000 anschlägt.

Auch Capit. Beechey glaubt neuerlich Korallenthierc, im Ausfüllen von Lagunen begriffen, angetroffen zu haben.

ein solches Verhalten zu den zahlreichen Inseln des Südmeeres ganz auf gleiche Weise bei vielen anderen neueren Reisenden erlangt haben, ist von zu großem und allgemeinerem Interesse, als daß es nicht eine sehr zeitgemäße Aufgabe der specielleren Naturforschung gewesen seyn sollte, diese Verhältnisse genauer zu erforschen und zu entwickeln.

Auf meinen Reisen habe ich Gelegenheit genommen, aufser den Korallenthieren und aufser der Beobachtung des allgemeinen Eindrucks und Bildes, die ihre Formen gewähren, auch die Korallenbaue im rothen Meere umständlicher zu beobachten, und was mir mit meinem, mitten in dieser Beschäftigung an Habessinien's Küste verstorbenen Freunde, Dr. Hemprich, gelungen ist, zu ermitteln, möge mir erlaubt seyn, nun mitzutheilen.

Diese weiteren Mittheilungen, welche sich unmittelbar an einen früheren, im vorigen Jahre gehaltenen Vortrag anschließen, zerfallen in zwei Theile: in einen kritisch-historischen über den Einfluß der Korallenthier auf die Erdoberfläche, woran sich meine und Dr. Hemprich's Beobachtungen über die Korallenbänke des rothen Meeres schließen werden, und in einen systematischen, welcher die im vorigen Jahre vorgelegte Uebersicht der von mir nach physiologischen Principien durchgehend neu geordneten Familien und Gattungen der Korallenthier noch specieller ausführt, und unter sämtlichen, mir aus eigener Anschauung bekannt gewordenen, meist im hiesigen Königlichen Museum befindlichen Arten, auch die von uns im rothen Meere beobachteten durch möglichst kurze Beschreibungen charakterisirt. Da der letztere Theil, welcher dem ersten zur Basis dient, und daher der erste seyn sollte, sich zum mündlichen Vortrage nicht wohl eignet, so beschränke ich mich auf den ersteren, und gebe zunächst auf eine kurze geschichtliche Uebersicht von der Kenntniß der Natur und Bildung der Korallenbänke ein.

II. Von der bisherigen Kenntnifs der Natur und Bildung der Korallenbänke im Allgemeinen.

Es scheint, dafs zuerst Strachan, ein wenig bekannter englischer Reisender, im Jahre 1702 ¹⁾ in Ceilan die Bemerkung gemacht hat, dafs die Korallenthiere gröfsere Felsmassen selbstständig zu bilden im Stande sind. Er sagt nämlich: »es wachsen zwischen den Korallenthieren immer neue, und auf diesen wachsen andere, bis dafs es an Dicke einem Felsen gleicht. Die Zweige derselben sind nicht weicher, wenn sie jung sind, als im reifen Zustande; jedoch habe ich immer einen Schleim auf ihnen beobachtet, wenn sie unter Wasser sind, welcher, wie ich vermuthet, die Substanz ist, die versteinert.« Dafs die Korallen als Felsmassen erscheinen, beobachtete oberflächlich aber schon Linschoten im Kanal von Mosambik 1599, und aus der einfachen Mittheilung geht fast hervor, als ob schon in der Mitte des 16. Jahrhunderts der Name *Korallenfelsen* für die Klippen des Südmeeres bei den Schiffahrern im gewöhnlichen Gebrauch gewesen, obschon ich sonst keine Belege dazu aufgefunden habe. Don Juan de Castro erwähnt 1540 zwar zwei Sorten der Korallen im rothen Meere, aber er sah sie nicht als identisch mit den Felsbänken an, die er *roc* nennt ²⁾.

1) *Some observations on Coral made in Ceilan. Phil. Transact., XXIII p. 1248. 1702. There is great quantity of Kind of white Coral upon the shore betwixt Gale and Mature. The Hollanders building houses of it and Walls. There are great banks of the said Coral — there grows other betwixt these and upon these grows others, until it is become like a rok far thikness. These branches are not softer when they are young then when they are ripe, yet i have observed a slime upon them always when they are under water which i suppose is the substance which petrifies.*

2) Derselbe spricht von rathen und weissen Karallen des rathen Paggendorff's Annal. Bd. XXXXI.

Im Jahre 1780 erst hat der so vieles geistreich berührende, rühmlichst bekannte deutsche Weltumsegler Johann Reinhold Forster aus Dirschau bei Danzig, welcher als Professor in Halle gestorben, auf Cook's zweiter Reise, dessen Begleiter er mit seinem Sohne 1772 war, zuerst die Aufmerksamkeit auf den Einfluß der Korallenthiere auf gewisse Inseln des Südmeers gelenkt, und aus eigener Beobachtung die Meinung über deren große Mitwirkung auf das Entstehen vieler Inseln des Oceans ausgesprochen. Forster's Meinung über die Entstehung der Inseln war in Kürze folgende, wie er sie in seinem Buche: *Bemerkungen auf einer Reise um die Welt*, im Abschnitt über die Berge, S. 20, mittheilt: »Alle Inseln in den verschiedenen Meeren, welche wir durchschiffen haben, könnenfüglich als unter Wasser liegende Gebirgsketten, deren Gipfel hervorragend, betrachtet werden,« und in dem Abschnitte, welcher überschrieben ist: *Lehrgebäude über die Entstehung der Inseln*, S. 126, theilt er die Inseln in drei Klassen: 1) Sandholmen; 2) bergigte Inseln mit Korallenriffen; 3) bergigte Inseln ohne Korallenriffe. Alle Inseln der zweiten und dritten Klasse zeigen, seiner Meinung nach, kaum *eine* ausgenommen, deutliche Spuren einer vormals von Feuer oder eigentlich von Vulkanen erlittenen gewaltsamen Veränderung ihrer Oberfläche; alle niedrigen Inseln aber, welche der ersten Klasse zugehören, sind,

Meeres, und auch Harant von Pölschitz erzählt 1598 von rothen Corallen daselbst, wie ehemals Plinius. Ich habe die sicilianischen rothen Korallen in Massaua im Goldwerthe nach dem Gewichte vertauscht; ein hinreichender Beweis, daß sie dort jetzt nicht einheimisch sind. Was mögen wohl jene rothen Korallen gewesen seyn? Nach Pölschitz, p. 658, waren sie armsdick, hohl und löchrig; also wohl *Tuff-Korallen*, keine *Edel-Korallen*. Die schon seit alten Zeiten berühmten schwarzen Korallen daselbst sind von *Antipathes Isidis Placamos*, einer bisher systematisch unbekannten Form, die ich mitgebracht habe.

nach ihm, ein Seeproduct, oder eigentlicher das Werk polypenähnlicher Thiere, welche die Lithophyten vom Boden des Meeres bis zur Oberfläche allnählig breiter aufbauen. Die von den Korallenthieren erbauten Riffe sind ihm zirkelförmig, umschließen allemal einen fischreichen See, ihr Ring aber ist meist einmal oder vielfach durchbrochen. Das Riff wird, seiner Meinung nach, wie eine Mauer von den Würmern bis auf einen geringen Abstand von der Oberfläche des Meeres senkrecht aufgebaut. Die Wellen spülen Sand, Muscheln, Tang und Korallenstücke darauf, was die Mauer erhöht, bis sie zuletzt aus dem Wasser hervorsteigt. Auch dann noch häuft die See feste Theilchen darauf, und Wellen und Vögel führen Saamen der Strandkräuter dahin. Absterben der gekeimten Vegetabilien giebt Dammerde, und wird eine, ihre vegetirende Kraft lange erhaltende Cocosnufs angetrieben, so giebt diese den ersten Stamm für die schönsten Palmenwälder späterer Zeit. Forster fügt noch hinzu: »Die Würmer, welche das Riff erbauen, scheinen den Trieb zu haben, ihre Behausung vor der Macht des Windes und des ungestümen Meeres zu sichern; daher legen sie ihre Korallenfelsen im heißen Erdstriche, wo der Wind mehrentheils immer aus derselben Gegend weht, dergestalt an, daß sie gleichsam eine kreisförmige Mauer bilden und einen See vom übrigen Meere absondern, wo keine heftige Brandung stattfindet und der polypenartige Wurm eine ruhige Wohnung erhält.« Diese letztere Meinung beruht jedoch auf einer unvollkommenen Kenntniß der Korallenthiere.

Forster's geistvolle und originelle, obwohl nicht in allen Stücken ganz glückliche Beobachtung der Inselbildung in der Südsee wurde im Jahre 1814 durch Capitain Flinders wieder angeregt und bestätigt. Besonders eine kleine Insel in der Torresstraßse, zwischen Neu-Holland und Neu-Guinea, die er Halfway-Insel nennt,

regte ihn an, seine Gedanken über die Inselbildung in jener Gegend auszusprechen, die sehr nah mit denen übereinkommen, welche Forster vor ihm dargelegt hatte. Es war ihm anschaulich, daß daselbst die Inselbildung in verschiedenen Stufen der Ausbildung und Reife neben einander lag. Er sah schon fertige, aber noch unbewohnte Inseln, andere zwar über dem Wasserspiegel erhaben, aber noch ohne Vegetation, und endlich, welche, die noch bei jeder Fluth wieder vom Meere bedeckt wurden. Daher schreibt er: »Es scheint mir, daß wenn die Thierchen, welche die Korallen in der Tiefe des Meeres bilden, aufhören zu leben, ihre Baue an einander kleben, was entweder durch einen darin rückbleibenden klebrigen Stoff oder durch eine Eigenthümlichkeit des Seewassers bedingt seyn mag. Füllen sich nun allmählig die Zwischenräume mit Sand und Korallenbruchstücken, welche das Meer abspült, und die auch ankleben, so macht dieß zuletzt eine felsige Masse. Spätere Generationen dieser Thiere bauen sich auf der neu entstehenden Bank an, und sterben wieder zur Vermehrung und Erhöhung des Denkmals ihres wundervollen Baues. Aus der Sorgfalt, mit welcher die ersten Stufen des Baues perpendicular errichtet werden, erkennt man einen überraschenden Instinct dieser kleinen Thiere. Wenn ihr Steinwall, besonders an Orten, wo die Winde beständig sind, bis an die Oberfläche gelangt ist, so bildet er eine Schutzwehr, an der unter dem Winde ihre jungen Kolonien ungestört forwachsen können. Zu dieser instinktmäßigen Vorsicht scheint auch nöthig zu seyn, daß die gegen den Wind gelegene Seite eines Korallenriffs, welches im offenen Meere liegt, gemeinlich, wenn nicht immer, die höchste ist und meist senkrecht, zuweilen aus der Tiefe von 200 und vielleicht oft noch mehr Faden Tiefe heraufsteigt. Beständig mit Wasser bedeckt zu seyn, scheint zur Existenz dieser Thiere nothwendig, denn sie bauen nur in Löchern des Riffes, welche die

niedere Wassergränze bilden; aber der Korallensand und andere Bruchstücke werden von den Wellen oben aufgeworfen, bleiben am Felsen hangen, und bilden so hoch eine feste Masse mit ihm, als die gewöhnliche Fluth reicht. Stücke, welche diese Erhebung überragen und selten bedeckt sind, verlieren ihre verbindende Eigenschaft, und bleiben in einem losen Zustande, worin sie den sogenannten Wall auf der Höhe der Riffe bilden. Die neu entstandene Bank wird sehr bald von Vögeln besucht, Salzpflanzen fassen Wurzel darauf und es beginnt Erdreichbildung. Eine Kocosnufs oder Pandanusfrucht wird an's Ufer geworfen, Landvögel besuchen sie und legen darauf Saamen von Kräutern und Bäumen nieder. Jede hohe Fluth, und mehr noch jeder Windstich, bringt einen Zuwachs für die Bank. Allmählig nimmt sie die Form einer Insel an, und zuletzt von allen kommt der Mensch und nimmt Besitz davon.«

Mit noch weit größerer Ausführlichkeit entwickelte hierauf Person aus seiner, gleichzeitig mit Capitän Flinders, auf Capitän Baudin's Expedition, gesammelten Erfahrung eine den beiden angeführten ganz ähnliche Meinung; allein seine lebendige Phantasie gab den Korallenthieren einen so großen Einfluss auf die Bildung der Erdoberfläche der heißen Zone, daß er 245 Inseln und Erdstriche namhaft macht, welche ganz oder zum Theil das Product der Korallenthierseyn, und welche diese mikroskopischen Thiere mit ihren scheinbar schwachen Mitteln aus dem Grunde des Meeres zu weitläufigen Gebirgsebenen aufgebaut hätten. Besonders die Insel Timor war es, welche Peron untersuchte, und die er sammt ihren Bergen für einen bloßen Bau der Korallenthierse hielt, gegen den die größten Baue der Menschen nur kümmerliche, vergängliche Versuche wären. Peron glaubte damals, vulkanische Hebungen der Felsen und des Landes müßten immer mit Zertrümmerung und Durcheinanderwerfen der Theile der Oberflä-

che verbunden seyn, und da er dieß in keiner der von ihm besuchten Koralleninseln fand, so hielt er die Meinung fest, daß das Meer einst über den Bergen gestanden haben müsse, und überläßt die Erklärung der Möglichkeit andern, sich begnügend, die Thatsachen dafür zusammengestellt zu haben. Peron, *Voyage, II, p. 163* bis 192.

Nach Peron haben sich A. von Chamisso und Eschscholtz mit Untersuchung der Korallenriffe während ihrer Weltumseglung mit Capitän Kotzebue in den Jahren 1815 bis 1818 beschäftigt, und ihnen verdankt man die erste genauere detaillirte Beschreibung solcher Korallenriffe der Südsee und eine mehr begründete Ansicht über ihre Bildung. Mit kaltem umsichtigen, das Wirkliche von dem Möglichen sondernden Blicke eines Naturforschers hat Hr. v. Chamisso besonders die Erscheinungen auf der Insel Radak ganz speciell und geistvoll beobachtet, und mit warmem gemüthlichen Ausdruck hat Eschscholtz die allgemeine Entstehung solcher Inseln im übersichtlichen Bilde vollständiger und lebendiger als Forster und Flinders geschildert. Was v. Chamisso S. 30 und S. 106 seiner „*Reisebemerkungen*“ im Detail beschrieben hat, findet man S. 187 durch Eschscholtz in jenes Bild zusammengefaßt, welches zwar nicht der Aehnlichkeit mit dem von Forster zuerst und nach ihm von Flinders gegebenen entbehrt, aber vieles Eigenthümliche in kräftiger natürlicher Darstellung, und alles nach eigener Erfahrung ohne geborgten Schmuck enthält. Folgendes sind die Grundzüge dieses Gemäldes:

Das reihenweise Vorkommen der Koralleninseln, ihre Gruppen an einigen und ihr Mangel an anderen Orten desselben Meeres lassen schliessen, daß die Korallenthiere ihre Gebäude auf Meeres-Untiefen, oder den Gipfeln unter Wasser befindlicher Gebirge gegründet haben. Sie wachsen in Höhe und Breite. Die größeren

Korallenarten scheinen die stärkere Brandung zu lieben; dieß und die vom Meere über den Rand nach der Mitte geworfenen Muschel- und Korallenbruchstücke, welche das Gedeihen der Thiere in der Mitte verhindern, bewirken, daß der Außenrand des Rifles sich zuerst der Oberfläche nähert. Bei niederem Wasserstande werden zuletzt diese der Oberfläche genäherten Riffe trocken. Die Korallenthierc hören dann auf zu bauen, die Fluthen aber führen Muschelschalen, Korallenbruchstücke, Seeigelschalen und deren abgefallene Stacheln in ihre Reihen, welche die brennende Sonne durch den bindenden Kalksand, der durch Zerreibung jener Fragmente entstand, zu einem allgemeinen Ganzen, zu einem festen Steine vereinigt. Dieser allmählig durch die immer neu aufgeworfenen Materialien verstärkt, nimmt an Dicke zu, bis er endlich so hoch wird, daß nur noch zu einigen Jahreszeiten hohe Fluthen ihn bedecken. In der Trockenheit durchglüht die Sonne die Steinmasse so sehr, daß sie in vielen Stellen spaltet und sich in Schichten ablöst. Brandung hoher Fluthen hebt und thürmt diese flachen Steine über einander. Korallenblöcke und Kalksand werden auf gleiche Weise darüber gehoben, und letzterer bietet dem straudenden keimenden Baum- und Pflanzensaamen einen schnell treibenden Boden zur Beschattung seines weissen blendenden Grundes. Auch ganze Baumstämme, von anderen Ländern und Inseln entführt, finden hier nach langer Irrfahrt ihren endlichen Ruheplatz. Mit diesen kommen kleine Thiere, wie Eidechsen und Insecten, als erste Bewohner an. Ehe noch die Bäume sich zu einem Walde vereinigen, nisten hier die eigentlichen Seevögel; verirrte Landvögel nehmen ihre Zuflucht zu den Gebüschcn, und ganz spät, nachdem die Schöpfung längst geschehen, findet sich auch der Mensch ein, schlägt seine Hütte auf der fruchtbaren Erde auf, die durch Verwesung der Baumblätter ent-

stand, und nennt sich Herr und Besitzer dieser Welt. — Ueberdies beschreibt v. Chamisso sehr umständlich und originell die kreisförmige Bildung solcher Riffe.

Eine ausgezeichnete Arbeit über denselben Gegenstand haben im Jahre 1823 die HH. Quoy und Gaimard auf ihrer Entdeckungsreise mit Capitän Freycinet zurückgebracht, welche in der Academie der Wissenschaften zu Paris 1824 vorgetragen wurde und in den *Annales des sciences naturelles* 1825 abgedruckt ist. Die Meinung dieser beiden sorgfältigen Gelehrten ist, daß man den Einfluß der Korallenthiere auf die Inselbildung in der Südsee viel zu weit ausgedehnt habe, und daß die Angaben der Erscheinungen in Folge zu flüchtiger Untersuchungen oft irrig sind. Diefes Resultat ist um so wichtiger, als es mit dem übereinstimmt, welches gleichzeitig Hrn. Leopold v. Buch's höchst genaue wissenschaftliche Kritik und Zusammenstellung der geognostischen Nachrichten aller Reisenden im Südmeere in der *Beschreibung der canarischen Inseln* 1825 festgestellt hat.

Besonders Peron wird von seinen Landsleuten scharf getadelt, daß er aus Vorliebe für seine Meinung durch Citate und Auctoritäten, die auf oberflächlicher Beobachtung beruhten, der Wahrheit Eintrag gethan habe. Quoy und Gaimard glauben nicht, daß die Gesellschafts-Inseln, Neu-Irland, die Luisiade und alle ähnlichen Länder ganz oder zum Theil durch Korallenthiere erbaut sind, sondern daß sie alle einen anderen Steinkern haben, wie die übrigen bekannten Inseln und Continente. Schiefer, Sandstein, Kalkstein und selbst Granit seyen auf den verschiedenen Inseln der Südsee, ersterer auch in Timor zu finden, und am öftersten haben, wie sie glauben, Vulkane die vielen daselbst zerstreuten Inseln erzeugt.

In der genannten Abhandlung stellen sie besonders

dar, auf welche Weise die Lithophyten ihre Wohnungen auf eine schon vorhandene, von ihrer Natur verschiedene Grundlage erbauen, und welche Bedingungen ihrer Vermehrung und Erhebung günstig oder ungünstig sind.

Ferner suchen sie nachzuweisen, dafs es keine etwas ansehnliche, beständig von Menschen bewohnte Insel gebe, die ganz allein von Korallenthieren erbaut sey, und dafs diese Thiere, weit entfernt, senkrechte Mauern aus der Tiefe des Oceans heraufzubauen, nur Lagen und Krusten von einigen Klaftern Dicke bilden.

Die steinerzeugenden Polypen, sagen sie, vermehren sich da, wo beständig eine hohe Temperatur ist, und der durch Buchten zerschnittene Boden seichtes und ruhiges Wasser einschliesst, die hohe Wellen und Passatwinde nicht beunruhigen. Sie bauen sich auf unterseeischen Felsen au, überziehen sie ganz oder zum Theil, aber bilden sie nicht. Alle ringförmigen Korallenbänke des Südmeeres sind, ihrer Meinung nach, begründet durch die Bildung des Bodens. Nur an saufen und seichten Abhängen finden sich Massen von Madreporen, während an bewegten Stellen kugelförmige Arten sich zerstreut aufhalten.

Ferner bestreiten sie zwar nicht die von Seefahrern oft berichtete Thatsache, dafs sich im Südmeere Korallenbänke finden, welche sich aus grofser Tiefe wie Mauern erheben, und an deren Fufse man keinen Grund findet; aber sie bestreiten, dafs diese senkrechten Wände ganz allein durch Korallen gebildet wären:

- 1) Weil die schönen Farben der Korallenthiere nur durch Einwirkung des Lichtes entstehen könnten, das in grofser Tiefe fehle;
- 2) Weil man schon in der Tiefe von mehreren Klaftern keine mehr wachsen sehe, und sie sich mithin viel weniger in einer Tiefe von 1000 bis 1200 Fufs finden könnten;

- 3) Würden diese Thiere unter allen allein die Fähigkeit haben, in allen Tiefen unter jedem Wasserdruck und in jeder Temperatur zu wohnen;
- 4) Ist bei großen Tiefen das Meer immer bewegt und bricht sich mit großer Gewalt an den Bänken, selbst ohne vom Winde bewegt zu seyn; bauen nun, wie es sehr wahr ist, die Korallenthiere nie an stark bewegten Punkten, so ergibt sich die Gewissheit, daß die schroffen gegen den Wind gerichteten Mauern nicht von ihnen aufgeführt seyn können. Wohl aber bauen sie, wo sich irgend eine Vertiefung, irgend ein Schutz findet, und tragen dazu bei, die ohnehin schon geringe Meeres-tiefe ihres Aufenthaltes zu vermindern;
- 5) Alle jene Massen, welche die Korallenthiere gebaut haben sollen, haben Zwischenräume, durch die das Meer ein- und ausgehen kann. Wären die ringförmigen senkrechten Korallenbänke von Korallenthieren gebaut, so würden diese Oeffnungen nicht tief seyn; denn die Korallenthiere bauen in zusammenhängenden Massen, und könnten dieselben aus der Tiefe heraufbauen, so würden sie jene Oeffnungen allmählig verstopfen, was nie stattfindet.

Ihre Gründe für die Unwahrscheinlichkeit, daß irgend eine ansehnliche bewohnte Insel ganz allein von Korallenthieren erbaut sey, sind folgende:

Aus der Beobachtung der Insel Timor, besonders bei Coupang, ergibt sich, so interessant und überraschend auch der Einfluß der Korallen auf sie ist, keineswegs, wie Peron behauptet, ein Beweis für ihre Entstehung durch Korallenthiere, sondern man sieht deutlich, daß Schiefergebirge mit Quarzadern, worin sich sogar Gold und Kupfer findet, mit vulkanischem Gesteine ihrem Anbaue zur Grundlage diene, und durch

Abschätzen der Dicke der Korallenkruste ergab sich diese nur etwa von 25 bis 30 Fufs.

Ferner: die Asträen, welche allein große Flächen bedecken können, fangen erst 25 bis 30 Fufs unter der Oberfläche an, und bauen bis an ihre Höhe. Anker und Sonde haben nie Bruchstücke davon aus größerer Tiefe in die Höhe gehoben; die ästigen Madreporen aber, welche nie dichte und feste Lagen bilden, leben in größerer Tiefe bei 50 bis 80 Klafter, und *Retepora* sogar bei 100 Klaftern, wie die eigene Erfahrung sie belehrte.

Was die Entstehung von Inseln und Felsriffen mit Korallenüberzug betrifft, so bestätigen auch diese Naturforscher die Berichte der früheren, deren Vorgänger Forster war, und beobachteten in dieser Rücksicht mit besonderer Genußthuung die kleine Insel Kera in der Bai von Compang auf Timor.

Zufolge einer Mittheilung des Hrn. v. Blainville in seiner sehr reichhaltigen Bearbeitung der Zoophyten-Klasse (im *Dictionnaire des sciences naturelles, Article Zoophytes*, 1830, p. 95) ist Hr. Professor Reinhardt, welcher längere Zeit in Indien gewesen, nicht der Meinung, daß Quoy und Gaimard die richtige Ansicht hätten, sondern billigt vielmehr Forster's und Peron's Darstellung jener Verhältnisse, ohne aber besondere Gründe namhaft zu machen.

Neuerlich machte jedoch auch John Barrow wieder auf die Beschreibung des Lieutenants Kendal von einer der Shetlands-Inseln aufmerksam, die, von ringförmiger Gestalt, einen See einschließt und *noch vulkanische Thätigkeit zeigt* ¹⁾, wobei er der von ihm schon früher geäußerten Aehnlichkeit ²⁾ der Koralleninseln des

1) Annal. Bd. XXIV S. 106.

P.

2) Ich habe in Hrn. Barrow's Schriften diese Stelle nicht finden können. Vielleicht gebührt ihm die Anerkennung, daß er der erste war, der auf die vulkanischen Bedingungen beim Corallenbau der Südpac. öffentlich aufmerksam machte, wenn es sich nicht

stillen Meeres erwähnt, deren vulkanische Basis durch die wunderbare Thätigkeit der kleinen Korallenthiere in fruchtbare Inseln umgebildet werde. *Journal of Royal geograph. society, Vol. I. London 1830 bis 1831, p. 62.*

Eine specielle Vergleichung dieser verschiedenen Nachrichten verdienstvoller Seefahrer und Naturforscher giebt mehrere leicht zu erkennende Gegensätze, welche ich hier nicht weiter hervorhebe, indem ich zu meinen eigenen Beobachtungen übergehe.

III. Von der Bildung der Korallenbänke im rothen Meere.

A. Geschichtliches.

Da die ältesten Nachrichten über die Korallen als Formenmassen sich auf das rothe Meer beziehen, und die Gefahren, welche ihre Felsen auf dem Handelswege von Nord-Afrika nach dem reichen Indien im röthen Meere erzeugen, schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Völker erregt haben, so ist es auffallend, daß nähere Nachrichten über diese Korallenbänke noch bis zum heutigen Tage fehlen. Forskål's Bemühungen allein haben einiges Detail zur Uebersicht zwar geliefert, aber ein übersichtlich begründetes Bild jener Erscheinung ist daraus nicht hervorgegangen. Nur die allgemeine Erscheinung und die Verbreitung der Korallen wurde mit einigen trefflichen Zügen durch ihn bezeichnet ²⁾, während die Korallenthiere schon vor ihm und wieder

auf mündliche Mittheilungen beziehen soll, die als Vermuthungen ausgesprochen wurden.

- 1) *Descr. animal. p. xxix. Montes coralliferi ab urbe Tor usque ad Ghonfodam ripas muniunt submarinas densissime, post hanc urbem versus meridiem rariores evadunt (an desinant plane, nescio), ita ut nautae, quantumvis timidi et inexperti, iam securis navigent velis nocturno quoque tempore. — Suensia lit-tora nesciunt Corallia; —*

nach ihm in ebenfalls geringem Detail und ohne Zusammenhang abgehandelt wurden. In der Karte des rothen Meeres, welche Lord Valentia hat zeichnen lassen, und in anderen geographischen und hydrographischen Blättern sind zwar viele Korallenriffe des rothen Meeres angemerkt, und somit einige Uebersicht der Verbreitung gegeben. Allein den so bezeichneten Localitäten fehlt es an einer Erläuterung und scharfer Unterscheidung von Untiefen, zumal da sie oft an unrechter Stelle und in unrechter Richtung sind, wie wir uns vielfach überzeugt haben; auch den flüchtigen Entwurf ihrer Form fanden wir gewöhnlich ohne Richtigkeit. Die Reisenden, welche dort waren und Nachrichten gaben, segelten, wie es scheint, im hohen Meere vor den Riffen und Inseln vorüber, ohne sich bei denselben aufzuhalten, und zeichneten die Angaben der Piloten mit mancherlei Mißverständnissen. Nur einige Hafenpunkte sind sorgsam untersucht und genau bekannt; jedoch geben diese kein Bild des Ganzen. Je mehr aber jetzt die Nachrichten der Seefahrer über die Koralleninseln des stillen Oceans das höchste Interesse erregen, desto zeitgemäßer dürfte wohl eine Darstellung dieser Verhältnisse im rothen Meere seyn.

Mein und Dr. Hemprich's Aufenthalt an jenen Küsten macht es möglich, ein ausgeführteres Bild dieser Korallenformen darzulegen. Unsere Anwesenheit währte 18 Monate, von denen 9 in das Jahr 1823 und den Anfang von 1824, und eben so viel in das Jahr 1825 fallen. Beinahe 12 Monate lang, oder fast ein volles Jahr, waren wir im Schiffe auf jenem Meere, bereisten es fast in seiner ganzen Ausdehnung, sahen eine große Anzahl seiner Inseln und Korallenbänke, und landeten, zu specieller Untersuchung, an 48 verschiedenen Punkten dieser Küsten. Die Zahl der von uns in der Nähe gesehenen Inseln und speciellen Küstenpunkte der verschiedensten geographischen Breiten beträgt, aufser der im

Zusammenhänge untersuchten, gegen 40 Meilen langen Küste des sinaitischen Arabiens, etwa 150. Die Zahl endlich der verschiedenen Korallenthier, welche wir auf den Korallenbänken eigenhändig sammelten, und die wir größtentheils als wissenschaftliches Material und Belege dem hiesigen Königlichen Museum zugeführt haben, beträgt, zufolge meiner früheren Mittheilung, 110, mithin fast drei Mal so viel, als Shaw, Forskål, Savigny und nach uns Rüppel zusammengenommen, d. i. alle bisherigen Beobachter, daselbst aufgefunden oder beschrieben haben. Die auf diese Weise mit ernstester gefahrvoller Bemühung, und daher vielleicht mit einiger Sicherheit gewonnene Uebersicht der Korallenbildung im rothen Meere erlaubt mir, nachdem ich die einzelnen, von uns beobachteten Thierformen richtig bestimmt zu haben glaube, folgende Darstellung ihrer dortigen Verhältnisse.

B. Allgemeine Uebersicht der Verbreitung der Korallenbänke im rothen Meere.

Das rothe Meer zeichnet sich für Europäer, welche es mit dem Mittelmeer der Ost- und Nordsee oder dem atlantischen Ocean ihrer Küsten vergleichen, sehr durch Felsenriffe aus, welche in der Form von flachen, nur eben die Meeresoberfläche berührenden, meist stets, aber in geringer Tiefe, unter Wasser befindlichen Bänken seine Küsten überall einfassen, und weil sie oft in grosser Entfernung vom Festlande im hohen Meere flach auftauchen, und auch ganz in der Nähe wenig bemerkbar sind, der Schifffahrt grosse Gefahr bringen. Diese immer nassen Bänke, auch wenn sie die Oberfläche erreichen und sichtbar sind, unterscheiden die Araber von den Inseln, die sie *Gesire*, in der Mehrzahl *Gesirät* nennen, unter dem Namen *Schacbö*, in der Mehrzahl *Schacbän*. Es giebt nur sehr wenig Ankerplätze des rothen Meeres, die, wie in Sues, Tor und Jambo, gestatten,

dafs selbst die kleinen ungedeckten Kauffarthenschiffe der Eingebornen nahe am Ufer anlegen könnten; vielmehr findet sich meist das Ufer durch einen oft $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ Stunde breiten, von wenig Wasser bespülten, flachen Felsvorsprung, der zur Ebbezeit zuweilen ganz trocken wird, eingefafst, und die Schiffe können nur in der Entfernung und vor diesem Felsensaume Anker werfen. Ja, häufig finden sogar kleine Barken nicht Wasser genug, um die an das Land gehende Mannschaft trocken auszuschiffen, sondern diese mufs die Barke in grofser Entfernung vom Lande verlassen, an Steine oder Anker anbinden und durch weite Strecken des Meeres zum Lande waden. Uns trugen gewöhnlich die Matrosen für ein besonderes kleines Geldgeschenk, mit Waffen und Gepäck, auf dem Rücken hin und zurück.

Aufser dieser mit dem festen Lande sichtlich unmittelbar zusammenhängenden Felseneinfassung, auf welche landeinwärts mehr oder weniger Sand der Küsten-Dünen aufgelagert ist und Hügel bildet, finden sich gewöhnlich in kleinen Abständen gegen das Meer hin noch andere flache Felsen, welche, etwas niedriger, vom Wasser bedeckt sind, und an denen sich die grofsen Wogen des hohen Meeres brechen, so dafs zwischen ihnen und dem Felsrande ein wasserreicher, 1 bis 2 Faden tiefer Zwischenraum bleibt, welcher die Hafen für die Schifffahrt bildet. Diese hafenbildenden, frei aus dem Meeresgrunde beraufragenden unterbrochenen Felsenriffe, welche sämtlich mit Korallen bedeckt sind, sind die eigentlichen Korallenbänke des rothen Meeres. Zuweilen sind sie an der Küste als ein einfacher unterbrochener Saum, zuweilen aber wiederholen sie sich in paralleler Richtung mehrfach gegen das hohe Meer. Beim tobendsten Sturme ist jedes Schiff geborgen, welches hinter ein solches Korallenriff auf der dem Winde entgegengesetzten Seite (unter dem Winde) gelangt, wo es mit eisernen Haken, Ketten, Stricken und Ankern vielfach befestigt werden

känn. Da aber diese Riffe zuweilen in langer Ausdehnung ununterbrochen zusammenhängen, so treiben nicht selten die hohen Wellen und schnell verstärkter Sturm, zuweilen auch besondere Strömungen, die Schiffe so sehr in die Nähe derselben, daß die Kraft der brandenden Wellen die Macht des Steuerruders und Segels überwiegt, und in diesen Fällen sind sie verloren, denn die brandende Woge hebt sie am Riffe selbst hoch in die Höhe, und sie zerbersten sogleich beim Herabsinken auf den Felsen. Nicht ohne Schauder erinnere ich mich dabei der eigenen Gefahr, wie unser Schiff bei der Reise von Sues nach Djedda vor Wusch am hellen Tage und während der beständig angeregten Aufmerksamkeit der Mannschaft bei etwas hohen Wellen auf ein solches sehr kleines Riff gerieth, und drei durch eben so viel Wellen, die uns darüber hinführten, veranlafste Stöße uns alle in die sichere Erwartung des plötzlichen Unterganges versetzten. Jedoch reichte die Wassermasse über dem Riffe noch hin, die Last des Schiffes ganz zu tragen, und so hob die vierte Welle es wieder ab in's freie Meer, und die gräßlichen Stöße, welche das Blut in allen Adern stocken machten, hatten das Schiff nur stark erschüttert, nicht zerbrochen, zu welcher Ueberzeugung jedoch noch zwei bange Stunden angestrengter Untersuchung gehörten. Scheich Imam Abdallah, unser nach Mecca pilgernder Reisegefährte mit schneeweißem Haar, erhielt Segen und Thränen der Dankbarkeit von funfzig Personen für diese Wirkung seiner Gegenwart, und nahm sie stumm und feierlich entgegen.

Diese Riffbildung ist an der arabischen Küste im ganzen mittleren Verlaufe des rothen Meeres die herrschende. Von Tor im Meerbusen von Sues an bis nach Gumsfude im glücklichen Arabien sahen wir sie gleichartig. Allein sowohl am nördlichen Ende des rothen Meeres von Tor bis Sues, als am südlichen von Gumsfude bis Moccha, nimmt diese Bildung ab, indem wir

unterhalb, nördlich von Nakubs, nur noch ein einziges Riff erkannten, welches die Araber als das letzte bezeichnen und *Schaeb el chassa* nennen. Dafs im südlichen Theile wirklich ein ähnlicher Mangel an freien Korallenbänken das rothe Meer bezeichne, ist uns aber aus eigener Erfahrung nicht deutlich geworden, obwohl die Schiffer dort es behaupten, und, wie von Sues nach Tor, so von Gumsude nach Moccha, Tag und Nacht mit Segeln zu fahren pflegen, während im ganzen mittleren Verlaufe, von Tor bis Gumsude, nie ein ungedecktes arabisches Schiff, welches die Küste im Auge behalten mufs, wagt, die ganze Nacht unter Segel zu bleiben. Sichere Ankerplätze sind sparsam, und man bedarf zum Einlaufen der Tageshelle; auch setzt sich der Wind zuweilen nach kurzer Windstille rasch zum Sturme um. Der Grund der Sorglosigkeit der Schiffer im südlichsten Theile des rothen Meeres könnte vielleicht darin grösstentheils liegen, dafs dort eine geringere allgemeine Meerestiefe ist und mithin die Wellen weniger hoch gehen, wodurch es weniger gefahrvoll erscheint, zur Nachtzeit in hoher See zu fahren, die allenthalben freier ist, und vom felsigen Lande sich zu entfernen, wie etwa in der Ostsee oder dem Kattegat. Die grofse Tiefe des mittleren rothen Meeres, welche keinen Ankergrund bietet, bedingt Wellen, denen besonders bei hohler See ein deckloses Schiff nicht widerstehen kann. Weder im mittelländischen, noch im adriatischen Meere, weder in der Nordsee, noch in der Ostsee, noch im caspischen Meere bei Astrachan, welche ich sämmtlich, letzteres durch Hrn. Alexander v. Humboldt's ehrenvolle Güte, aus eigener Anschauung kenne, habe ich das Meer von so hohlem Ansehen und so starken Wellen gefunden, obwohl ich zum Theil sehr stürmische Tage auf den vier ersteren Meeren zugebracht habe, und auch die übrigens gar nicht geringe Gröfse der von mir benutzten Fahrzeuge im rothen Meere dabei in Anschlag gebracht wird.

Die größten Wellen, welche mir je vorgekommen sind und die mich mit der Möglichkeit des Zerbrechens eines festen Schiffes durch ihre bloße Gewalt gefahrvoll bekannt gemacht haben, fand ich bei hohler See zwischen Scherm el Scheik, der Insel Tiran und Ras Muhammed, am Eingange des Meerbusens von Akaba, wo es ebenfalls, den Nachrichten der Schiffer zufolge, in mehr als 100 Faden Tiefe an Grunde fehlt. So hohe Wellen haben wir nun im südlichen Theile des rothen Meeres nicht gefunden, obschon ich auf der Rückreise von Habessinien mit einem der heftigsten Stürme drei Tage lang zu kämpfen hatte. Auch habe ich mich hinreichend überzeugen können, daß in jenen Gegenden an Korallenbänken gar kein Mangel ist, indem wir auf der Ueberfahrt von der arabischen Insel Cameran quer durch das Meer nach der habessinischen Insel Dhalac noch an allen Inseln Korallensäume und mehrere freie Korallenriffe angetroffen haben, die zum Theil ganz von Wasser bedeckt waren, und mithin zu den gefährlichsten des ganzen Meeres gehören dürften, wenn sie gerade in der befahrensten Straße lägen. Seichtigkeit des Meeres ¹⁾ und Mangel hoher Wellen halte ich mithin mehr als den Mangel der Korallenfelsen für die Ursache der größeren Sorglosigkeit der Schiffer in Jemen.

Bei diesem Ueberblick über die Korallenbänke des rothen Meeres darf ich nicht unterlassen zu bemerken, daß in dem mittleren und tiefsten Theile dieses großen Wasserbeckens, von Djedda in Arabien bis Cosseir in Afrika, gar keine Korallenbänke vorkommen. Obwohl ich bei meiner Rückkehr aus Jemen nach Cosseir, auf der großen ägyptischen Brigg *el Kandil*, welche, da sie ein Verdeck hatte und von einem griechischen Capitän commandirt wurde, ihren Weg im hohen Meere ohne

1) Die Meerestiefe der Mitte dieses südlichen Theiles fand schon Don Juan de Castro 1540 nur 10 bis 11 Klafter. *Hist. gen. des voyages*, I, p. 174; ebenso Valentia 1804.

Ansicht des Landes zurücklegte, zwölf Tage und Nächte lang mit widrigem Winde kreuzte, so ist uns doch nie ein Korallenriff auf dieser Fahrt in den Weg gekommen; nur richteten die Schiffer es immer so ein, daß wir bis gegen Abend der arabischen Küste zusteuerten, von Abend an aber, während der Nacht, abwärts von dieser in's hohe Meer, der afrikanischen Küste zulenkten. Der einzige felsige Punkt im hohen Meere, welcher uns begegnete, war in der Breite von Cosseir selbst, die aus zwei Felsen bestehende Insel Fennatir, von welcher an nördlich dann allmählig mehrere Inseln und Riffe erscheinen, die den Eingang in den Meerbusen von Sues verschließen, und nur am Tage erlauben. Auf gleiche Weise verschließen die Inseln Tiran und Barkan mit den sie umgebenden Korallenriffen den Eingang zum Meerbusen von Akaba. Fennatir ist aber kein Korallenriff, sondern es sind zwei kleine über das Meer ragende Felsen.

Ueberblickt man die geognostischen Verhältnisse der Küsten des rothen Meeres, und vergleicht man damit die Korallenriffe und Inseln desselben, so findet sich, daß die meisten Korallenbänke und Inseln da sind, wo das Meer im Allgemeinen weniger tief ist, daß aber aus der Mitte größerer Tiefen nie einzelne Korallenriffe schroff hervortreten. Daher sind sie mehr in der Nähe der flachen Küsten, oder da, wo augenscheinlich vulkanische Thätigkeit Hebungen und Anfüllungen des Meeresbodens veranlaßt haben mögen. Daß der Meerbusen von Sues, in dessen südlichem Theile mehrere große Korallenbänke entfernt von der Küste im hohen Meere gefunden werden, nirgends bedeutend tief ist, erfahren wir durch die arabischen Schiffer von Tor sehr umständlich, da sie theils beim Ankern, öfter aber noch beim Fischen mit Grundangeln Gelegenheit haben, die Tiefen zu erkennen. Die größte Tiefe des Meerbusens von Sues in seiner Mitte beträgt, diesen Nachrichten zu-

folge nirgends mehr als 50 Klafter, sehr häufig ist sie aber geringer, 20 bis 12 Klafter; weiter gegen Sues ist sie nur 10, und allmählig bei der Stadt 2 bis 1 Klafter. Erst von Ras Muhammed an südlich erreicht eine Schnur von 100 Klafter Länge den Boden noch nicht, und tiefere Messungen wurden nicht versucht. Die größte Tiefe, welche ich selbst in der Mitte des großen Beckens oder der Bucht des Pharaos-Sees *Birket Faraun* mit einer 60 Klafter langen beschwerten Angelschnur gemessen habe, betrug 45 Klafter. Ueberdies zeigt das Vorkommen von Naphtha am Gebel Setie (Oelberge) der afrikanischen Küste (ich habe solche Naphtha in Tor gesehen und die Felsen von Gebel Setie aus der Ferne beobachtet), in gleicher Breite mit den zahlreichen Korallenriffen des Meerbusens, die heißen Quellen bei Hamam Faraun und die warmen bei Tor, so wie eine Berggegend mit schwarzem Gestein, welche Burckhardt bei Ras Muhammed gefunden zu haben angiebt, der wir aber nicht begegnet sind, daß vulkanische Bedingungen allerdings daselbst in der Nähe gewesen sind und noch seyn mögen. Auch das wahrscheinlich bedeutend mehr verbreitete Vorkommen der kleinen Inseln und Riffe in der Nähe der arabischen als der afrikanischen Küste, längs der ganzen Ausdehnung des Meeres, könnte leicht seinen Grund in der mehr vulkanischen Beschaffenheit jener ganzen Küste haben, welche Hr. Leopold v. Buch am Ende seines bekannten großen Werkes über die *canarischen Inseln* aus früheren einzelnen Anzeigen sehr richtig vermuthete, und die ich in einem 1827 hier gehaltenen Vortrage über den *Charakter der libyschen Wüste* durch einige aus eigener Erfahrung dem Bekannten hinzugefügte Thatsachen außer Zweifel zu setzen Gelegenheit hatte. Allerdings zeigt die ganze arabische Landzunge eine Reihe von ehemaligen vulkanischen Ausbrüchen, die ihre Entstehung oder Formenveränderung bedingt haben mögen, während ähn-

liche Merkmale auf der afrikanischen Küste von Cosseir bis Massaua noch nicht beobachtet wurden, obschon sie von der Land- und Seeseite auch schon mehrfach bereist ist. Es ist daher wahrscheinlich, daß diese letztere Küste weit weniger mit Korallenriffen besetzt sey, und die Gegend bei Cosseir, welche ich sah, verläugnet diesen Charakter nicht. Im südlichen Theile des rothen Meeres giebt es noch jetzt einen Centralpunkt vulkanischer Thätigkeit mitten im Meere, nämlich die Insel *Sebahn* oder *Gebel Taer* (*Vogelberg, Klosterberg?*), und gleichzeitig entdeckt man dort geringere Meerestiefe, und viele kleine Inseln und Korallenriffe in der Mitte des Meeres. In den vulkanloseren Gegenden des mittleren rothen Meeres bis Cosseir sahen wir große Meerestiefe ohne Insel- und Korallenbildung, und auch bei Sues die Küste ohne Korallenriffe und einfach.

C. Ueber die äussere Gestaltung und specielle Form der Korallenbänke des rothen Meeres.

Im rothen Meere haben sämmtliche Korallenbänke darin etwas ganz Uebereinstimmendes, daß sie eine flache, mit dem Meeresspiegel parallele Ebene als Oberfläche zeigen, nie aber zackige Felsen über dem Meeres-Niveau bilden, daß sie mit ihrer ganzen Fläche meist $\frac{1}{2}$ bis 2 Faden tief unter der Meeresfläche liegen, und zur Ebbezeit einen oder mehrere kleine darüber herausragende, bei jedem frischen Winde von den Wellen überfluthete Punkte zeigen. Diese Punkte sind verhältnißmäfsig kleine, lose Felsblöcke von schwärzlicher Farbe, nie Korallen, sondern immer Bruchstücke eines sehr festen, sich schiefbrig ablösenden Kalksteins. Oft erscheinen sie wie absichtlich von Menschen angebrachte Signale, wozu sie auch häufig dienen; wir konnten uns jedoch überzeugen, daß die Mehrzahl, ähnlicher sehr ausgedehnter Umgebungen halber, nicht künstliche Signale waren. Die obere Fläche aller solcher Korallenriffe,

welche mit einzelnen Steinen über das Meer herausragen, ist nur wenige Fuß unter dem Niveau desselben, und nie sahen wir locale Erhöhungen auch nur klastert-hoch, niemals wie aufgethürmte Berge, wenn es nicht wirkliche korallenlose *Inseln* waren, und auf keiner der vielen von mir besuchten flachen oder erhabenen Inseln sah ich Korallenfragmente als oberste Lage, noch auch Fluren oder Felder erstorbener, aber wohl erhaltener Korallenformen, wie Forster, Vancouver und Peron im Südmeere fanden, und die letzterer nicht als vulkanische Hebung, sondern als Product der Meeres-senkung zu erklären versuchte.

Die Form der Korallenbänke im rothen Meere ist ferner nie ringförmig mit einem See in der Mitte, wie man es im Südmeere als Regel bemerkt hat, und die von Flinders zuerst erkannte Eigenthümlichkeit der australischen Riffe, dafs ihre, dem hohen Meere und der Brandung zugekehrte Seite immer die höhere sey, die unter dem Winde gelegene aber niedriger ablaufe, findet keine Anwendung auf die Korallenriffe des rothen Meeres. Zwar haben wir den Rand aller Korallenriffe meist sehr unregelmäfsig ausgebuchtet, jedoch, dem Total-Eindrucke ihrer Ausdehnung zufolge, fast immer geradlinig gefunden, und nirgends sahen wir eine Seite derselben auffallend und vorherrschend erhöht, obschon auch im rothen Meere eine gewisse Regelmäfsigkeit der Winde bemerklich und der Nordwind vorherrschend ist. Auch da sahen wir nirgends die Aufsenseite der Riffe erhöht, wo diese allein der Brandung der Wogen und allen Wirkungen der Stürme zugänglich ist, ja ich habe sogar diese Aufsenseite oft schief ablaufend und tiefer werdend gefunden; so ist es namentlich zum Theil schon auf der Korallenbank, welche den Hafen von Tor bildet.

Die charakteristische Form der Korallenbänke des rothen Meeres ist vielmehr eine langgestreckte, bandartige, erfüllt-tafelförmige. Gewöhnlich bilden diese Ko-

rallenriffe den Saum der Küste, jedoch giebt es auch sehr zahlreiche in mehrere Meilen weiter Entfernung vom Festlande, frei aus der Tiefe hervortretende Riffe, die dann, so viel wir deren deutlich beobachteten, immer noch eine mit der Küste parallel laufende Richtung ihres Längendurchmessers haben, wodurch sie auf einen causalen Zusammenhang mit derselben hindeuten scheinen. Ich erinnere mich nicht eines einzigen der zahllosen Riffe, welche ich kennen lernte, das mit seinem Längendurchmesser von der Richtung der Küste im rechten Winkel abginge, obwohl wir allerdings oft fast scheibenförmigen, oder in Länge und Breite wenig verschiedenen Bänken begegnet sind, die auch dann zuweilen ihre Verwandtschaft in der Bildung mit den bandförmigen dadurch bezeichnen, daß sie, reihenweis gestellt, ein mehrfach unterbrochenes Band bildeten, und sich in ihrer Gesamtrichtung an den Charakter der übrigen anschlossen.

Außer dieser Uebereinstimmung in der flachen und langgestreckten, mit der Küste parallelen Gestalt sind die arabischen Korallenbänke noch darin unter einander auffallend gleich, daß an ihrer, dem hohen Meere zugekehrten Seite Ankergrund nur in großer Tiefe, zuweilen selbst mit 100 Klafter Länge nicht zu erreichen ist. Die Korallenbänke, welche den unmittelbaren Saum der Küste bilden und mit dieser zusammenhängend in sie übergehen, haben natürlich nur Einen Abfall gegen die See, welche gewöhnlich unmittelbar an ihrem Rande mit großer Tiefe anfängt. Die im entfernteren Meere frei hervortretenden Riffe aber haben, wegen ihrer langgestreckten schmalen Form, eigentlich nur einen doppelten Abfall gegen das Meer, einen in der Richtung zur Küste, den andern nach dem hohen Meere. An der Küsten-seite ist oft der Abfall der breiten Fläche des Korallenriffes sanft ablaufend, und gewöhnlich ist das Meer landwärts davon nicht sehr tief, ja es vermeiden sogar im-

mer die größeren Schiffe zwischen Riffen und dem Lande zu fahren so viel als möglich, weil sie größerer Aufmerksamkeit bedürfen. Mittlere und kleinere Fahrzeuge ziehen jedoch regelmässig die Fahrt zwischen den Korallenriffen vor, und gewinnen deshalb oft viel an Geschwindigkeit, indem das weniger bewegte, nicht selten auch Stunden und Meilen breite Meer ihnen erlaubt, mehr Vorthail aus dem Winde zu ziehen, und ein entstehender Sturm sie in der Nähe der Hafen findet. Andererseits verlieren sie, indem sie den Krümmungen der Küste folgen, und vom Kreuzen beim Gegenwinde minderen Vorthail ziehen können. Die Meerestiefe an der Aufsenseite der Riffe ist gewöhnlich um so bedeutender, je entfernter dieselben vom Lande sind, aber auch zuweilen dicht in seiner Nähe unergründlich. Bei Tor veranlafte ich den griechisch-arabischen Einwohner und Schiffer Maallem Ansari (Meister Ansari), einen ehrwürdigen wohl erfahrenen Alten und später Gemeinde-Altesten des kleinen Ortes, den ich durch 7 monatlichen Aufenthalt daselbst genau kennen gelernt und lieb gewonnen hatte, die Messung der Tiefen mit seinen sehr tief reichenden Angel-Apparaten von Neuem vorzunehmen, und bei einigen war ich selbst gegenwärtig auf seinem Fischerboote. Das Korallenriff, welches bei Tor den Hafen bildet, hat oben eine mehr lange als breite Fläche, und ist im Winter zur Ebbezeit noch 4 Fufs, zur Fluthzeit noch 8 Fufs, im Sommer aber zur Ebbezeit oft 8 Fufs, und zur Fluthzeit 12 Fufs unter Wasser. Sein Grund ist ganz deutlich eine vom nördlichen Ende der Hafenbucht abgehende Landzunge in südlicher Richtung, indem dort in geringer Tiefe ein neuerer (tertiärer?) Kalkstein liegt, welcher in der Nähe des Kastells den Korallensaum der Küste unmittelbar bildet. Der Hafen oder das Meer landwärts von dem Riff hat in seiner größten Tiefe 8 bis 9 Klafter Wasser. Das Riff, welches etwa drei Mal so lang als breit ist, fällt

landwärts nicht schroff, sondern allmählig ab, aber seewärts ist sein Abfall meist sehr schroff, und in geringer Entfernung beträgt die Meerestiefe schon 50 Klafter. Obwohl das Riff nach dem Lande zu schiefer abläuft, so ist doch auf der Seeseite kein Kamm, sondern es ist von da bis zur Mitte und darüber eine breite tafelförmige Fläche, und obschon auf der Seeseite die Tiefe sehr plötzlich zunimmt, so ist doch der Abfall nicht senkrecht. In der Nähe der südlichsten Spitze des Rifffes überragt ein Haufen loser Fels- und Korallstücke die Meeresfläche, und dieser ist ein künstliches Signal für die Schiffer.

(Schluss im nächsten Heft.)

II. *Neue Beobachtungen über die Erregung der Passivität des Eisens; vom Prof. Schönbein.*

Von der wissenschaftlichen Wichtigkeit der in den Annalen schon mehrmals besprochenen Passivität des Eisens überzeugt, und von einigen ausgezeichneten Naturforschern zur Fortsetzung meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand aufgemuntert, lasse ich mich von den vielen und eigenthümlichen Schwierigkeiten, die dieselbe darbietet, nicht abschrecken, und beschäftige mich fortwährend mit ihm, in der Hoffnung, daß meine Arbeiten zu einem, die Wissenschaft fördernden Resultate führen werden. Ich bin nun in neuester Zeit so glücklich gewesen, wieder eine Reihe von Erscheinungen zu beobachten, die schon an und für sich ein wissenschaftliches Interesse darbieten, die aber namentlich geeignet seyn dürften, einiges neue Licht auf den immer noch so dunkeln Gegenstand der Passivität des Eisens zu werfen.

und uns dem Verständniß desselben um einige Schritte näher zu führen.

Ehe ich aber zur Beschreibung meiner Beobachtungen übergehe, muß ich, damit dieselben besser verstanden werden, vorher noch im Allgemeinen erwähnen, daß in mehreren Fällen das Eisen gegen eine wässrige Auflösung des schwefelsauren Kupferoxydes ein Verhalten zeigt, ganz analog demjenigen dieses Metalles gegen die Salpetersäure. Aus einer Arbeit, in der ich meine Erfahrungen über diesen Gegenstand niederlegte, und welche demnächst in einer englischen Zeitschrift erscheinen wird, führe ich nur zwei hieher gehörige Thatsachen hier an ¹⁾.

Ein Eisendraht mit dem positiven Pole einer Säule verbunden, und in eine Auflösung von Kupfervitriol eingeführt, die bereits in Verbindung mit dem negativen Pole steht, verhält sich gegen diese Flüssigkeit vollkommen indifferent, d. h. es schlägt sich an diesem Drahte keine Spur von Kupfer nieder, und es entwickelt sich an ihm Sauerstoffgas. Bei jeder andern als der erwähnten Schließungsweise der Säule tritt diese Passivität des Eisens nicht ein.

Unter den gleichen Umständen verhält sich aber bekanntlich dieses Metall auch auf die nämliche Art gegen die Salpetersäure. Ein Eisendraht, den man durch einmaliges Eintauchen in sehr concentrirte Salpetersäure, oder durch mehrmaliges in gewöhnliche gegen diese selbst passiv gemacht hat, besitzt auch nicht mehr das Vermögen, aus der Auflösung des Kupfersalzes Kupfer zu fällen. Die Aufhebung des passiven Zustandes des Eisens in Bezug auf letztere Flüssigkeit findet ebenfalls unter den gleichen Umständen statt, unter welchen dieses Metall activ gegen die Salpetersäure wird.

Aus den angegebenen Thatsachen dürfte nun nicht

1) Ausführlicher wird man sie in einem der nächsten Hefte dieser Annalen finden.

nur der Schluss gezogen werden, daß die chemische Indifferenz des Eisens gegen Salpetersäure und die Vitriollösung von einer und derselben Ursache herrühre, sondern es ließe sich auch vermuthen, daß unter allen Umständen, unter welchen dieses Metall passiv gegen die Säure wird, dasselbe auch in den gleichen Zustand in Beziehung auf das Kupfersalz trete.

Dem ist jedoch keinesweges so. Ein an einem seiner Enden oxydulirter, platinirter oder vergoldeter Eisendraht verhält sich bekanntlich in gewöhnlicher Salpetersäure, wenn er auf eine bestimmte Weise in diese eingetaucht wird, chemisch unthätig; ein gleich beschaffener Draht aber, auf die nämliche Art in Vitriollösung gebracht, fällt aus dieser Kupfer, oxydirt sich also auf Kosten des Kupferoxyds, und ist somit nicht indifferent gegen den Sauerstoff des letzteren, wie das Eisen es doch gegen das gleiche Element der Salpetersäure unter den angegebenen Umständen ist.

Da ich bis jetzt keine Passivitätserregung mittelst voltaischer Combination beobachtet habe, die nicht von einem elektrischen Strome von bestimmter Richtung begleitet gewesen wäre, von bestimmter Richtung nämlich auf die passivirten Metalltheile, und ich immer noch der Ansicht bin, daß in einem solchen Strome auch der nächste Grund der chemischen Indifferenz des Eisens gegen den Sauerstoff liegt, so schrieb ich das erhaltene negative Resultat vorzugsweise dem Umstande zu, daß die Vitriollösung den Strom schlechter leite, als die Salpetersäure, also der im ersten Momente des Eintauchens eines oxydulirten, platinirten etc. Drahtes entstandene Strom nicht die für die Erregung der Passivität erforderliche Intensität habe. Ich gab daher die Hoffnung auf, je eine vollkommene thatsächliche Analogie zwischen dem Verhalten des Eisens gegen Salpetersäure und demjenigen des gleichen Metalles gegen das schwefelsaure Kupferoxyd begründen zu können. Diese Aufgabe habe

ich aber endlich doch, nach vielen vergeblichen Bemühungen, vor Kurzem gelöst, und ich bin nun im Stande, durch das Eisen die gleiche Reihe von Passivitätserscheinungen in der Kupfersalzlösung hervorzurufen, welche dieses Metall in der Salpetersäure zeigt, und von welcher in meiner vorletzten Abhandlung die Rede gewesen ist.

In der Notiz über die chemische Beschaffenheit der irisirenden Nobili's ¹⁾ habe ich bereits bemerkt, daß, um einen Eisendraht, der als positiver Pol einer Säule functionirt, Bleihyperoxyd sich anlegt, wenn derselbe in eine Auflösung von Bleizucker oder salpetersaurem Bleioxyd taucht. Dieses Bleihyperoxyd besitzt nun in einem ganz eminenten Grade das Vermögen, wenn mit Eisen voltaisch combinirt, in diesem Metalle die Passivität zu erregen, und, was ohne Zweifel damit zusammenhängt, ein höchst wirksames voltaisches Element zu bilden, wahrscheinlich das kräftigste, was man bis jetzt kennt.

Gelegentlich will ich hier bemerken, daß ich mich eben mit der Construction einer kleinen Säule beschäftige, deren Paare aus Eisen und Bleihyperoxyd bestehen, und von der ich nicht geringe Intensitätswirkungen zu erwarten berechtigt bin. In einem bald erscheinenden Aufsatze ²⁾ werde ich nicht ermangeln über die Eigenthümlichkeit dieser Säule mich umständlicher auszulassen.

Läßt man einen gewöhnlichen Eisendraht, der mit dem positiven Pole eines aus zehn Paaren bestehenden Becherapparates verbunden ist, etwa 8 bis 10 Minuten lang in einer gesättigten Bleizuckerlösung stehen, während in letztere natürlich auch das negative Polende der Säule eintaucht, so ist dann dieser Draht für die Anstellung aller der Versuche, von welchen sofort die Rede seyn wird, vollkommen geeignet, und ich werde, um Weitläufigkeit in deren Beschreibung zu vermeiden, denselben einfach den Versuchsdraht, dessen mit Bleihyper-

1) Siehe Annal. Bd. XXXX S. 621.

2) Es ist der folgende, S. 55.

oxyd versehenes Ende aber *a* und sein gewöhnliches Ende *b* nennen.

Nach dem Gesagten wird es wohl kaum nöthig seyn noch ausdrücklich anzuführen, daß der Versuchsdraht gegen gewöhnliche Salpetersäure gerade so sich verhält, wie Eisendraht mit oxidulirtem und anderweitig voltaisch combinirtem Ende. Es unterscheidet sich aber jener Versuchsdraht in Beziehung auf sein Verhalten zur verdünnten Salpetersäure sehr wesentlich von letzterem; denn während z. B. der oxydulirte Draht nur gegen Salpetersäure passiv ist, deren Wassergehalt nicht eine gewisse Gränze überschreitet, verhält sich ersterer gegen jede auch noch so sehr verdünnte Säure chemisch indifferent, also gerade so, wie ein Eisendraht, der mit dem positiven Pole einer Säule verbunden ist ¹).

Soll aber diese Indifferenz eintreten, so muß natürlich das Ende *a* vor dem Ende *b* in die saure Flüssigkeit gebracht werden. Merkwürdig ist, daß das an dem Versuchsdraht haftende Bleihyperoxyd nach und nach in der Salpetersäure verschwindet, und daß derselbe von dieser angegriffen wird, sobald die letzte Spur der schützenden Substanz verschwunden ist, im Fall die Säure nämlich nichtwenigstens ein spec. Gewicht von 1,3 hat. Das Verschwinden des Bleihyperoxyds findet indessen auch in Säure von dieser Stärke statt.

Da nun Salpetersäure frei von salpetricher Säure auf das Bleihyperoxyd nicht wirkt, so muß mit diesem, während es mit Eisen und der sauren Flüssigkeit in Berührung ist, irgend eine chemische Veränderung vorgehen, und da diese in nichts anderem als in der Umwandlung des Hyperoxydes in Protoxyd bestehen kann, so fragt sich, durch welchen Umstand dem ersteren Sauerstoff entzogen werde.

Es kann wohl keine Rede davon seyn, daß die unter der Hyperoxydschicht liegenden Eiseatheilchen diese

1) Siehe meine Abhandlung in No. 4 der Annalen 1836.

Rolle spielen; denn abgesehen von chemischen Gründen, welche einer solchen Ansicht entgegen sind, spricht schon die einfache Thatsache dagegen, daß jene Oxydschicht von außen nach innen verschwindet. Es ist demnach keine andere Desoxydation möglich, als eine solche, die auf elektro-chemischem Wege bewerkstelligt wird. Unser Versuchsdraht erzeugt in der That in dem Augenblick, wo er in Salpetersäure eintaucht, einen elektrischen Strom, der vom Ende *b* durch die Flüssigkeit in das Hyperoxyd geht, und letzteres also in Beziehung auf *b* negativ macht. Da dieser Strom aber, wie das Galvanometer zeigt, nur eine momentane Dauer hat, so reicht derselbe auch bei weitem nicht hin, so viel Wasser zu zersetzen, damit der am negativen Bleihyperoxyd ausgeschiedene Wasserstoff dieses zu Protoxyd reducirte. Es sollte daher der größere Theil des Hyperoxyds unzersetzt bleiben, was aber, wie schon bemerkt, nicht geschieht. Aus dem völligen und allmäligen Verschwinden dieser Substanz möchte man daher schliessen, daß, so lange noch eine Spur derselben an dem Eisendrahte vorhanden ist, ein schwacher Strom von vorhin angegebener Richtung in der Kette kreise, welcher Strom dann Wasser zersetzt, und somit den zur Reduction des Bleihyperoxyds nöthigen Wasserstoff liefert.

Das Stattfinden einer solchen Strömung möchte man auch noch aus der weiteren Thatsache vermuthen, daß der Eisendraht gegen sehr verdünnte Salpetersäure nur so lange passiv bleibt, als an ihm noch Hyperoxyd vorhanden ist; denn nach meinen Beobachtungen (mitgetheilt in der vorhin citirten Abhandlung) ist ein Eisendraht nur so lange unthätig in verdünnter Salpetersäure, als derselbe in Verbindung mit dem positiven Pole einer Säule steht. Allein die fragliche Strömung, wie schwach sie auch immer seyn mag, setzt eine chemische Thätigkeit voraus, indem bloßer Contact keinen Strom erzeugen kann; eine solche Thätigkeit findet aber allem An-

schein nach nicht statt, indem die Oberfläche des Drahtes vollkommen metallisch bleibt, und um ihn herum keine Streifen einer Eisenvitriollösung, die so leicht wahrzunehmen sind, sich bilden.

Da die eben besprochene Thatsache in mehr als einer Hinsicht, und namentlich in Bezug auf die Theorie der Säule von Wichtigkeit ist, werde ich dieselbe zum Gegenstand genauer Untersuchungen machen und zu seiner Zeit die daraus sich ergebenden Resultate mittheilen. Gehen wir nun einmal zur Beschreibung der Erscheinungen über, die an dem Versuchsdrahte durch eine Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds veranlaßt werden.

Wird in diese Flüssigkeit zuerst *a* und dann auch *b* gebracht, so verhalten sich nicht nur beide Enden, sondern der Versuchsdraht durch seine ganze Ausdehnung hin vollkommen passiv, und es schlägt sich auf demselben auch keine Spur von Kupfer nieder. Es dauert aber dieser Zustand der Passivität des Eisens nur so lange an, als sich *a* in der Kupferauflösung befindet, denn nimmt man dieses aus der Flüssigkeit heraus, so überzieht sich *b* und jeder in ihr befindliche Drahttheil mit einem Kupferhäutchen, welche Erscheinung auch an *b* stattfindet, wenn dasselbe nicht mehr in die Kupfersalzlösung eintaucht, worin sich *a* befindet. Wie es scheint hat der Grad der Verdünnung dieser Flüssigkeit keinen Einfluss auf das Resultat; bei meinen Versuchen bediente ich mich indessen immer einer Auflösung, die beinahe gesättigt war.

Aus der angeführten Thatsache ergibt sich von selbst, daß wenn das eine Ende eines gewöhnlichen Eisendrahtes an irgend einem Punkte den Versuchsdraht berührt, dasselbe beim Eintauchen in die Kupfersalzlösung sich passiv verhält; vorausgesetzt jedoch es werde das Ende *a* auch wieder zuerst in die Flüssigkeit eingeführt. Setzt man aber beide Drähte außer Berührung,

so tritt wenige Augenblicke nachher der eintauchende gewöhnliche Draht wieder in den Zustand chemischer Thätigkeit zurück.

Bekanntlich beharrt nicht nur ein, unter diesen Umständen gegen Salpetersäure passivirter Draht nach seiner Abtrennung vom Erregungsdrahte in dem indifferenten Zustande, sondern derselbe hat auch das Vermögen erlangt, in anderen gewöhnlichen Drähten unter den geeigneten Umständen die Passivität zu erregen ¹⁾. Eine Uebertragung des passiven Zustandes von Draht zu Draht, nach der Weise, wie sie dort beschrieben, ist daher in Beziehung auf die Vitriollösung nicht möglich.

Um zu sehen, ob die beschriebene Passivirung des Eisendrahtes in letztgenannter Flüssigkeit von einem Strome begleitet sey, verband ich *b* des Versuchsdrahtes mit dem einen Drahtende des Galvanometers und einem gewöhnlichen Eisendraht mit dem andern, tauchte erst *a* und hierauf das freie Ende des gewöhnlichen Eisendrahtes in die Kupferauflösung ein. Ob nun gleich letzterer unter diesen Umständen passiv wurde, so zeigte sich die Nadel doch nicht im mindesten afficirt; ein Resultat, welches sehr auffallend erscheinen muß, wenn man bedenkt, daß eine derartige Passivirung in Salpetersäure immer einen merklich starken Strom in ihrem Gefolge hat.

Ich halte mich indessen noch nicht für berechtigt, aus der angeführten Beobachtung auf die völlige Abwesenheit eines Stromes zu schliessen, denn obgleich das zu meinen Versuchen dienende Galvanometer ²⁾ schon ziemlich schwache Ströme anzeigt, so besitzt es doch nicht den möglichst großen Grad von Empfindlichkeit, und es ist somit recht wohl möglich, daß ein Instrument,

1) Siehe meine Abhandlung in No. 2 der Annalen 1836.

2) Dasselbe hat 100 Windungen und ist mit einer astatischen Nadel versehen.

ment, viel delicates als das meinige, unter den erwähnten Umständen noch einen Strom nachweise.

Von größter Wichtigkeit ist es übrigens, sich darüber zu vergewissern, ob die Passivirung des Eisens in der Kupfersalzlösung von einer Strömung begleitet sey oder nicht; denn wäre wirklich letzteres der Fall, so würde daraus folgen, daß die Passivität dieses Metalles ein Zustand ist, in welchen dasselbe auch ohne die Vermittlung eines Stromes treten könnte, mit anderen Worten, daß die Passivität nicht eine Wirkung der strömenden Elektrizität wäre; es ergäbe sich aus dieser Thatsache die noch wichtigere positive Folgerung, daß die Passivitätserscheinungen durch ein ganz anderes Agens, als durch einen voltaischen Strom bedingt würden, und das bisweilige Auftreten des letzteren bei jenen eher den Charakter einer begleitenden Erscheinung, als den einer Ursache trüge.

Höchst auffallend, und der eben ausgesprochenen Ansicht nach nicht ganz ungünstig, ist auch die weiter oben erwähnte Thatsache, daß das Ende *b* des Versuchsdrahtes nur so lange passiv gegen die Kupfervitriollösung sich verhält, als in letzterer auch *a* sich befindet. Wäre nun der passive Zustand, in welchen *b* bei seinem Eintauchen tritt, die Wirkung eines Stromes, so müßte deren Fortdauer auch einem continuirlichen Strome zugeschrieben werden; ich habe aber während der ganzen Dauer des Eingetauchtseyns beider Drahtenden mit meinem Galvanometer eben so wenig das Vorhandenseyn eines Stromes entdecken können, als im Augenblicke ihrer Einführung in die Kupferlösung.

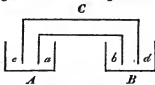
Bis durch das empfindlichste Instrument entschieden ist, ob unter den angegebenen Umständen ein Strom erzeugt werde oder nicht, halte ich ersteres für wahrscheinlicher¹⁾; denn die Bedingungen, unter welchen die Passivität von *b* hervorgerufen wird, sind vollkommen die

1) Die Vermuthung hat sich dem Hrn. Verfasser bei späteren Versuchen Poggendorff's Annal. Bd. XXXXI.

gleichen, unter welchen ein Strom entsteht, wie dieß noch ganz besonders die weiter unten angeführten Passivitätserscheinungen zeigen werden.

Die Versuche mit Eisen, von denen bis jetzt die Rede gewesen, wurden so angestellt, daß *a* und *b* des Versuchsdrahtes in das gleiche, mit Vitriollösung gefüllte Gefäß eintauchten. Die chemische Indifferenz des Eisens gegen die Salpetersäure und das schwefelsaure Kupferoxyd von der gleichen Ursache ableitend, vermuthete ich, daß wenn die Enden des Versuchsdrahtes in zwei verschiedene, mit Kupfersalzlösung gefüllte Gefäße gestellt werden, unter Umständen, gleich denen, unter welchen ich mit den Enden eines voltaisch combinirten Eisendrahtes Versuche in Salpetersäure, enthalten in zwei verschiedenen Gefäßen, anstellte ¹⁾, *b* sich eben so gegen die Kupferlösung verhalten werde, als das natürliche Ende des voltaisch combinirten Eisendrahtes gegen die Salpetersäure.

Die hierüber angestellten Versuche haben mir folgende Resultate geliefert. Wurden die zwei Gefäße *A*



und *B*, welche die Vitriollösung enthalten, entweder durch einen Heber mit dieser Flüssigkeit gefüllt oder durch einen von ihr durchdrungenen

Baumwollendraht *C* verbunden, und setzt man *a* in das eine und *b* hierauf in das andere Gefäß, so wird *b* passiv sich verhalten. In dieser Beziehung weicht also das Verhalten des Eisens gegen die Kupfersalzlösung ab von demjenigen, das dieses Metall gegen die Salpetersäure zeigt.

Ist *C* ein Metalledraht, der auf die in *A* und *B* ent-

suchen wirklich bestätigt, wie man aus dem auf diese Abhandlung folgenden Nachtrag erschen kann. P.

1) Siehe meine vorletzte Abhandlung in den Annalen.

baltene Flüssigkeit irgend wie chemisch wirkt, wie z. B. ein Eisen- oder Messingdraht, und werden die Enden *a* und *b* auf die vorhin erwähnte Weise in die Gefäße gebracht, so wird *b* ebenfalls passiv. Ist aber *C* ein Platindraht, so fällt das Ende *b* Kupfer; des Goldes habe ich mich noch nicht als eines Verbindungsmittels bedient; wahrscheinlich wirkt aber dasselbe wie Platin.

Merkwürdig ist, daß man bei Anwendung von Kupfer als Verbindungsdraht ganz das gleiche Resultat erhält; welches Eisen und Messing als *C* liefern. Ohne Zweifel beruht die Wirkung jenes Metalls darauf, daß es in Berührung mit Kupfervitriollösung das in dieser enthaltene Kupferdeutoxyd in Protoxyd zu verwandeln strebt. Silber und verquecksilberte Kupferdrähte als *C* gebraucht, scheinen zwar die Passivirung von *b* auch zuzulassen; da aber die von mir angewendeten Metalle, nämlich das Silber und Quecksilber nicht völlig chemisch rein sind, so läßt das erhaltene Resultat noch keinen sicheren Schluss zu.

Sind die Gefäße *A* und *B* durch die Enden *a* und *b* eines Versuchsdrahtes verbunden (Siehe die Fig. S. 50), und taucht man das Ende *d* eines gewöhnlichen Eisen- drahtes *C* in *B* und hierauf dessen anderes Ende *c* in *A* ein, in welchem Gefäß *a* seyn soll, so wird *c* passiv sich verhalten, während *d* activ ist; es werden also die Enden *cd* unter den angeführten Umständen ganz in den gleichen Zustand versetzt, in welchen diejenigen von *a* und *b* sich befinden.

Wie groß auch die Zahl der gewöhnlichen Eisen- drähte ist, deren Enden man nach der vorgeschriebenen Weise in die Gefäße einführt, so werden alle in *A* sich befindlichen Enden passiv, die in *B* activ. Ein ganz gleiches Resultat wird erhalten, wenn das Ende *d*, anstatt im natürlichen Zustande zu seyn, mit einer Schicht Bleihyperoxyds überzogen ist.

Entfernt man nun den Versuchsdraht oder auch nur

dessen Ende *a* aus den Gefäßen, so werden wenige Augenblicke nachher alle passiven Enden in *A* thätig erscheinen.

Selbst aber wenn der Versuchsdraht in den Gefäßen bleibt, können die in *A* stehenden passiven Enden dadurch activ gemacht werden, daß man das eine Ende eines gewöhnlichen Eisendrahtes zuerst in *A* und hierauf dessen anderes Ende in *B* bringt. Um dieses Resultat zu erhalten, ist durchaus nicht nöthig, daß die in den Gefäßen sich befindlichen Drähte irgendwo mit einander in Berührung stehen.

Werden die vier aus Platin bestehenden Poldrähte zweier Säulen, von welchen jede etwa sechs Plattenpaare hat, in die Gefäße *A* und *B* eingeführt, und zwar so, daß der positive Poldraht der einen und der negative Poldraht der anderen Säule in das gleiche Gefäß tauchen, und bringt man dann das Ende *a* des Versuchsdrahtes in das eine, das Ende *b* in das andere Gefäß, so wird *b* passiv.

Vergleicht man nun die eben beschriebenen Passivitätserscheinungen am Eisen mit denen, welche ich neulichst in den Annalen zur Sprache brachte, so kann man nicht umhin, an denselben den schönsten Parallelismus zu entdecken, und man muß die Ueberzeugung gewinnen, daß beide Reihen von Erscheinungen durch eine und eben dieselbe Ursache bedingt werden, und zwar entweder durch einen Strom von bestimmter Richtung, was das Wahrscheinlichere ist, oder durch ein Agens, dessen Natur wir freilich noch nicht näher kennen, das aber, wenn es wirklich existirte, unter ähnlichen Umständen zur Thätigkeit kommt, unter welchen die Elektrizität chemisch wirksam wird. Die Entscheidung dieser wichtigen Frage hängt, wie ich weiter oben schon bemerkt habe, hauptsächlich davon ab, ob bei der Passivirung des Eisens in einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxydes ein voltaischer Strom auftritt oder nicht.

Für diejenigen, welche meine in voranstehender Abhandlung besprochenen Versuche wiederholen wollen, muß ich noch die Bemerkung machen, daß eine vollkommene Bedeckung des unteren Theiles von *a* mit Bleihyperoxyd eine unerläßliche Bedingung ist. Bevor man die Versuche beginnt, ist daher nöthig, die Wirksamkeit des Versuchsdrahtes zu prüfen, und zwar dadurch, daß man mit demselben den oben beschriebenen Fundamentalversuch anstellt. Fällt *b* beim Eintauchen in die Kupferlösung Kupfer, so taugt der Versuchsdraht nicht, und man muß sich einen anderen verschaffen.

Da bei der Räthselhaftigkeit der Passivität des Eisens jede neue, auf diesen Gegenstand sich beziehende Thatsache nicht ohne Wichtigkeit ist, so halte ich es nicht für überflüssig nachträglich noch einige hierher gehörige Beobachtungen mitzutheilen. Taucht man einen gewöhnlichen Eisendraht in salpetrichte Säure (salpetrichte Salpetersäure) ein, so wird derselbe nicht nur nicht angegriffen, sondern er verhält sich nun auch gegen Salpetersäure von 1,35 passiv.

Eine bemerkenswerthe Thatsache ist auch, daß ein Eisendraht, der in jene Säure eingetaucht worden, Stunden lang in der Luft liegen kann, ohne daß er dadurch seine Passivität gegen die gewöhnliche Salpetersäure verliert, obgleich natürlich die so flüchtige salpetrichte Säure während dieser Zeit vollkommen verdampft seyn muß. Ja ich habe bisweilen so behandelte Drähte nach mehreren Tagen noch passiv gefunden, und an ihnen die sonderbare Beobachtung gemacht, daß das in salpetrichter Säure eingetaucht gewesene Ende eine metallische Oberfläche darbot, während die übrigen oberflächlichen Drahttheile corrodirt waren.

Verbindet man auf die geeignete Weise den gewöhnlichen Eisendraht mit dem Galvanometer, so zeigt sich bei seinem Eintauchen in die salpetrichte Säure ein elektrischer Strom, der allerdings sehr schwach ist, aber

die nämliche Richtung mit demjenigen hat, der bei der Passivirung des Eisens in Salpetersäure auftritt.

Wird die salpetrichte Säure mit etwa ihrem zehnfachen Volumen Wassers verdünnt, so verhält sich in diesem Gemisch ein Eisendraht, dessen Ende platinirt oder vorher in rauchende Salpetersäure oder salpetrichte Säure getaucht worden ist, vollkommen passiv; so delicat ist aber das Gleichgewicht der Kräfte, welche diesen Zustand im Drahte erhalten, daß selbst eine sehr schwache Erschütterung schon hinreicht, um dasselbe aufzuheben und die chemische Thätigkeit des Eisens zu veranlassen. Letztere erkennt man an den um den Draht herum sich bildenden gelbbraunen Streifen, und nicht an dem am Eisen aufsteigenden Bläschen; denn wie ich neulich in den Annalen gezeigt habe ¹⁾, entwickeln sich auch an Platin, das in das erwähnte Gemisch gebracht wird, Gasblasen.

Bekanntlich verhalten sich nach meinen Erfahrungen Eisendrähte, auf die vorhin angegebene Weise geschützt, nicht passiv gegen eine 10fach verdünnte Salpetersäure; welche Thatsache, bei Gelegenheit bemerkt, die Irrigkeit der Ansicht beweisen möchte, daß die salpetrichtersäurehaltige Salpetersäure leichter oxydire als reine Salpetersäure.

Salpetrichtersaure Schwefelsäure, wie auch ein Gemisch von Schwefelsäure und gewöhnlicher Salpetersäure, in welchem erstere von letzterer $\frac{1}{4}$ bis 5 Theile enthält, schützen das Eisen, wenn in dieselben getaucht, gegen Salpetersäure von 1,35 gerade so, wie möglichst concentrirte Salpetersäure oder salpetrichte Säure. Eine gleiche Wirkung, und zwar in noch viel stärkerem Grade, üben auf das Eisen die wässrigen Lösungen der Quecksilberprotoxyd- und Deutoxyd-Nitrate aus.

Basel, den 22. April 1837.

1) Annal. Bd. XXXX S. 382.

III. *Nachträgliche Bemerkungen über das mit
Bleihiperoxyd voltaisch combinirte Eisen;
von Dr. C. F. Schönbein.*

In der Abhandlung, welche meine neuesten Beobachtungen über die Erregung der Passivität des Eisens enthält, ist angegeben, daß beim Eintauchen des Versuchsdrahtes in eine Kupfervitriollösung kein elektrischer Strom bemerkt werden konnte.

Meine letzten Versuche haben mir aber nun das Vorhandenseyn eines solchen unter den angegebenen Umständen auf die unzweifelhafteste Weise nachgewiesen, und zwar ist derselbe, wie ich gleich von Anfang an vermuthete, von der Art, daß er aus dem Ende *b* durch die Flüssigkeit in das Ende *a* tritt. Es verhält sich demnach letzteres zu ersterem in elektrischer Beziehung gerade so, wie das geglühte oder platinirte Ende eines Eisendrahtes zu seinem natürlichen, wenn beide in Salpetersäure eintauchen.

Durch diese Thatsache wird also auch die Analogie zwischen den Passivitätserscheinungen des Eisens in der Kupfersalzlösung und denen des gleichen Metalles in der Salpetersäure noch vollkommener, als bisher der Fall war, hergestellt, und es gewinnt hiedurch die Ansicht, daß der elektrische Strom zu der Passivität dieses Metalles in dem Verhältnisse von Ursache zur Wirkung stehe, eine neue Stütze. Räthselhaft an der Sache bleibt aber freilich immer noch die Entstehung des Stromes selbst; denn das Auftreten desselben setzt das Stattfinden irgend einer chemischen Thätigkeit an dem Ende *b* voraus, und doch bemerkt man an diesem Theile des Drahtes durchaus nichts, was eine solche anzeigte.

In der vorhin angeführten Arbeit sprach ich unter

anderem auch die Vermuthung aus, daß Eisen, mit Bleihyperoxyd combinirt, ein kräftiges voltaisches Element bilden möchte; ich schloß dies theils aus dem Verhalten eines solchen Elementes gegen Salpetersäure und Kupfersalzlösung, theils aus dem äußerst starken Geschmack, welchen selbst ein sehr kleiner, mit Bleihyperoxyd theilweise bedeckter Eisendraht auf der Zungenspitze erregt. Meine seitherigen Versuche haben die Richtigkeit erwähnter Vermuthung genügend dargethan. Die beiden Enden eines zur Gabel gebogenen Versuchsdrahtes von 0",5 Dicke und 3" Länge wurden in zwei Gefäße gebracht, die hundertfach verdünnte Salpetersäure enthielten. Verband man die beiden Gefäße mittelst eines Platindrahtes, so fand an dessen eintauchenden Theilen eine merkliche Gasentwicklung statt, und zwar erwies sich das Ende, das in dem Gefäße von *a* sich befand, als Anode, das Ende in dem andern Gefäße als Kathode; es war demnach *a* selbst der negative, *b* der positive Theil des fraglichen voltaischen Elementes, wie ein solches Verhältniß auch anderweitige Versuche mit dem Galvanometer nachwiesen.

Wurden 24 solcher kleinen Versuchsdrähte zu einem Becherapparate verbunden, in welchem erwähnte verdünnte Säure ebenfalls als erregende Flüssigkeit diente, so erhielt man schon ziemlich bedeutende Intensitätswirkungen; äußerst schwach gesäuertes Wasser z. B. wurde sehr lebhaft zersetzt, und es ertheilte die kleine Säule fühlbare Schläge.

Leider ist aber die Thätigkeit derselben nur von kurzer Dauer; denn da das Ende *a* jedes Elementes dieser Säule negativ ist, so wird an demselben Wasserstoff ausgeschieden, in Folge hiervon das Bleihyperoxyd zu Protoxyd reducirt, und dieses in der Säure der erregenden Flüssigkeit aufgelöst. Auf diese Weise verschwindet daher in kurzer Zeit die dünne Schicht Oxydes von allen Enden *a*, und damit auch der elektrische Strom.

Es begreift sich von selbst, daß die Dauer der Thätigkeit einer solchen Säule um so kürzer seyn muß, je intensiver der Strom ist, den letztere erzeugt; wird daher in einem Falle eine minder stark verdünnte Säure als erregende Flüssigkeit angewendet, als in einem andern, so wird auch in jenem die Säule weniger lang functioniren, als in diesem.

Wird das Eisen auf eine andere, als die in meiner letzten Abhandlung angeführte elektro-chemische Weise mit Bleihyperoxyd combinirt, z. B. dadurch, daß man letzteres in Form eines Breies mit dem Metalle verbindet, so erhält man ein sehr schwaches voltaisches Element, und selbst ein solches nur in Beziehung auf äußerst schwach gesäuertes Wasser, was seinen Grund ohne Zweifel einzig in der Unvollkommenheit der Berührung hat, welche zwischen dem Oxyd und Eisen unter diesen Umständen stattfindet. Wäre es möglich eine beträchtlich dicke Schicht von Hyperoxyd innig mit dem Metall zu verbinden, so würde man sicherlich aus diesen Substanzen Säulen von ungewöhnlicher und lange anhaltender Wirksamkeit bauen können. Die elektrisch-chemische Methode, durch welche dieser Zweck bis jetzt allein erreicht werden kann, ist zu umständlich und zu kostspielig, als daß sie eine practische Anwendung zuließe.

Schließlich erwähne ich noch der nicht uninteressanten Thatsache, daß Eisen mittelst einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberprotoxyd gegen Kupfervitriollösung auf eine gleiche Weise passiv gemacht werden kann, wie durch Bleihyperoxyd. Es wird sich mir demnächst eine Gelegenheit darbieten, über diesen Gegenstand umständlichere Angaben zu machen.

Basel, den 6. Mai 1837.

IV. *Untersuchungen über das Maximum der Dichtigkeit bei Flüssigkeiten;*
von Hrn. C. Despretz.

(Ein in den *Compt. rend.* 1837, I, p. 124 und 435, mitgetheilte
 Auszug.)

Diese Arbeit, sagt der Verfasser, zerfällt in zwei Theile. Diese erste Abhandlung enthält eine Reihe von Versuchen über die Bestimmung der Temperatur des Dichtigkeits-Maximums bei reinem Wasser, und über die Ausdehnung dieser Flüssigkeit von diesem Maximum an bis zum Siedpunkt und andererseits bis -13° C. Die zweite besteht aus den Resultaten der Untersuchungen über das Dichtigkeits-Maximum beim Meerwasser und über den allgemeinen Gang des Phänomens bei wässrigen, salzigen, sauren, alkalischen und alkoholischen Lösungen von verschiedenem Grade der Concentration.

Auszug aus der ersten Abhandlung.

Seit 1832 und 1833 habe ich mich mit diesen Gegenständen beschäftigt, und einige Resultate der Academie vorgelegt. Seit jener Zeit habe ich die Versuche wiederholt und abgeändert, so daß ich glaube zu sichereren und allgemeineren Resultaten gelangt zu seyn. Ich habe nachgewiesen, daß alle Salzlösungen, wie das reine Wasser, ein Maximum der Dichtigkeit besitzen, wiewohl ich anfangs nur sehen wollte, ob das Meerwasser ein Maximum besitze oder nicht. Bekanntlich haben Hr. Marcet in Genf und Hr. Ermann in Berlin, die einzigen Physiker, welche sich in neuerer Zeit mit dergleichen Versuchen beschäftigten, kein Maximum gefunden; den Grund davon wird man in der zweiten Abhandlung finden. Die Lösung dieser Aufgabe ist, wegen der Temperatur-Erscheinungen in den Polar- und Aequinoxial-

Meeren von Interesse, und nicht minder wichtig ist die Untersuchung über das reine Wasser, weil sie mit der Bestimmung des Gramms in Verbindung steht, und weil ich gesehen, daß alle Physiker, die sich mit diesem stacheligen Gegenstande beschäftigten, eine ziemlich große Unbestimmtheit übrig gelassen haben. Hr. Hällström, dem man die neueste Arbeit über diesen Gegenstand verdankt, hat durch jedes Verfahren eine andere Zahl gefunden, und so giebt er $4^{\circ},85$ und $3^{\circ},4$ als Gränzen. Die Zahl, bei welcher dieser Physiker nach einer ausführlichen Erörterung der bekannten Resultate stehen bleibt, ist $4^{\circ},1 \pm 0^{\circ},3$ ¹⁾. Man sieht, welche Unsicherheit diese Arbeit übrig läßt. Ich spreche nicht von Herrn Rudberg, welcher der Stockholmer Academie dieselbe Zahl übergeben hat, als die, welche ich vor mehr als einem Jahre der Pariser Academie mittheilte.

Viererei Methoden sind bisher zu Versuchen dieser Art angewandt. Anscheinend die einfachste besteht darin, daß man einen Körper in Wasser von verschiedenen Temperaturen wägt. Die Nothwendigkeit, die Flüssigkeit umzurühren, um die Wärme gleichmäÙig zu vertheilen, macht aber diese Methode schwer ausführbar, weil dieses Umrühren nothwendig die Wage in Bewegung setzt. Lefebvre-Gineau, Hällström und andere Physiker haben sie angewandt.

Bei der zweiten wägt man ein und dasselbe Gefäß voll Wassers von verschiedenen, (dem Maximum nahe liegenden Temperaturen. Blagden und Gilpin haben diese Methode angewandt. Auch sie habe ich versucht und vielen Proben unterworfen; sie ist nicht sehr empfindlich. Dieser letztere Vorwurf kann auch der ersten Methode gemacht werden.

Natürlich müÙte man glauben, daß die Refraction ein sehr empfindliches Mittel darbieten würde. Allein aus den Versuchen des Hrn. Arago weiß man, daß

1) Hr. D. kennt offenbar nicht die letzte Abhandlung, *Annales*, Bd. XXXIV S. 220. P.

das Wasser, während es sich beim Erkalten ausdehnt, das Licht immer stärker bricht. Diese Thatsache, welche nicht weniger auffallend ist als das Maximum selbst, schließt die Refraction von dieser Untersuchung aus.

Man könnte die Temperatur des Maximums auch noch mit Hülfe der von Hrn. Savart entdeckten Beziehung zwischen der Temperatur und dem Durchmesser der Wasserstrahlen (*nappes*) bestimmen; allein dieses Verfahren würde eine große Gewandtheit in den Versuchen über den Ausfluß des Wassers verlangen.

Das Verfahren, welches mir am zweckmäßigsten erschien, ist die Vergleichung zwischen dem Gange eines Wasserthermometers und dem eines Quecksilberthermometers. Zu dem Ende verfertigte ich sechs Wasser- und vier Quecksilberthermometer. Alle diese Instrumente waren in gleiche Volumtheile getheilt. Um den Fehler zu zerstören, der aus einer kegelförmigen Gestalt der Röhren entspringen konnte, richtete ich es so ein, daß die Veränderung in der Größe des Durchmessers bald in einem, bald in dem anderen Sinne ging. Bei den ersten Versuchen stellte ich die Instrumente mitten in eine Flüssigkeit, kühlte diese langsam ab, und wenn das scheinbare Maximum überschritten war, überließ ich den Apparat der wärmenden Wirkung der umgebenden Körper; er erwärmte sich und kam auf den Ausgangspunkt zurück. Indem ich den Versuch so anstellte, daß die Erwärmung gleichen Schritt ging wie die Erkaltung, vermied ich dem Fehler, der aus einem Mangel von Coincidenz zwischen dem Wasser- und dem Quecksilberthermometer entsprungen seyn konnte. Das erstere blieb immer hinter dem letzteren zurück. Ueberdies schwächte ich diese Fehlerquelle sehr, indem ich das Mittel aus den erhaltenen Resultaten nahm. Dessenungeachtet zog ich es vor, bei dem statischen Zustand zu beobachten.

Nach mehren Versuchen, die zu beschreiben unnütz wäre, wählte ich folgenden Apparat.

Derselbe besteht aus einem cylindrischen Gefäß von Kupfer, ähnlich einer großen Eprouvette. In diesem Gefäße sind zwei Wasser- und drei Quecksilberthermometer aufgehängt. Die beiden ersten wechseln mit den letzteren ab. Das Gefäß ist durch einen Pfropfen verschlossen, um den Zutritt der äußeren Luft abzuhalten. Es steht in einem größeren irdenen Gefäß, gefüllt mit einer Mischung von verschiedenen Temperaturen, von $+16^{\circ}$ C. bis zum Gefrierpunkt des Wassers, der bald bei -5° , bald bei -10° , zuweilen bei -15° und selbst bei -20° C. eintritt. Wir erinnern, daß schon Hr. Gay-Lussac das Wasser bei -12° C. flüssig bleiben sah.

Ein jeder Versuch dauerte 8 bis 10 Stunden, während welcher Zeit 8 bis 10 Zahlen abgelesen wurden.

Man verzeichnete die Curve der scheinbaren Ausdehnung, darauf zog man an ihr eine Tangente parallel der Linie der Ausdehnung des Glases; denn das Maximum ist offenbar der Punkt, wo die wahre Ausdehnung des Wassers Null ist, d. h. wo die beobachtete scheinbare Ausdehnung gleich ist dem von der Zusammenziehung des Glases bewirkten Effect. Wir würden das Maximum auch durch die Rechnungsmethode haben fixiren können, welche Hr. Biot in seinem *Traité de physique* befolgt hat; allein wir haben die graphische Methode vorgezogen, welche vielleicht den Gang der Resultate noch besser anzeigt.

Die Bestimmung des wahren Maximums erfordert die Kenntniß der Ausdehnung des Glases. Da die Zusammensetzung dieser Substanz mehr oder weniger ungleich ist, so mußten wir bei den Röhren selbst, aus denen die Thermometer gebildet waren, die Ausdehnung bestimmen. Wir haben sie gefunden:

zwischen	28°	und	100°	C.	=	0,0000258
-	0	-	28	-	=	0,0000255
-	0	-	100	-	=	0,0000257

welche letztere Zahl nur in der dritten Ziffer um eine Einheit von der durch die HH. Dulong und Petit gefundenen abweicht. Die Ausdehnung des Glases wächst, also von 0° bis 100° . Allein der von Hrn. Hällström angegebene Anwuchs ist offenbar zu groß, nicht allein weil er sehr von dem von uns gefundenen abweicht, sondern weil er mit dem allgemeinen Gang der Ausdehnung, wie er von den angeführten beiden Physikern nachgewiesen ist, im Widerspruch steht.

Das von uns beschriebene Verfahren hat noch den Vortheil, daß es alleinig anwendbar ist auf Wasser von niederen Temperaturen, und auf Lösungen, deren Maximum unter dem Punkt ihres Gefrierens bei Erschütterungen liegt, was bei allen etwas concentrirten Lösungen der Fall ist.

Das Maximum läßt sich noch durch ein von der Ausdehnung des Glases unabhängiges Verfahren bestimmen. Dießs Verfahren beruht darauf, daß in einer Flüssigkeit, deren Schichten ungleiche Temperatur besitzen, die Theilchen, welche die Temperatur des Maximums haben, niedersinken, während die übrigen sich erheben. Dießs, schon von Hope, Tralles, Rumford und Hällström ¹⁾ angewandte Verfahren haben wir bedeutend abgeändert. Letzterer glaubte, wegen Nichtübereinstimmung seiner Resultate, diese Methode verwerfen zu müssen. Und in der That ist sie, wie jener Physiker sie ausgeführt hat, mehr geeignet das Daseyn des Maximums zu erweisen, als die Temperatur desselben genau zu bestimmen.

Folgendes ist kurz das von uns angewandte Verfahren.

Wir nahmen ein Fayence-Gefäß, welches sechs Liter faßte; ein größeres Gefäß würde zu viel Zeit erfordert haben, weil dieses sich in der Luft nur um einige Grade in fünf Stunden erkaltete; die Temperatur dieses Wassers war einige Grade unter Null. Ein klei-

1) Annal. Bd. LX S. 530.

neres Gefäß, eine Eprouvette z. B., würde sich zu rasch erkaltet haben, folglich würde die von den Thermometern angezeigte Temperatur zu sehr von der wirklichen des Wassers verschieden gewesen seyn.

Vier Thermometer lagen, mit ihrem Stiele durch die Wand des Gefäßes gesteckt, horizontal in Einer Vertical-Ebene. Zwei, nämlich das erste und dritte, befanden sich auf einer Seite, die beiden andern, nämlich das zweite und vierte, auf der gegenüberliegenden. Die Mitte der Kugel jedes Thermometers befand sich in der Axe des Gefäßes. Der Abstand zwischen dem ersten Thermometer und dem Boden des Gefäßes war 54 Millimeter, und eben so groß war der zwischen je zwei Thermometern. Die gesammte Höhe des Gefäßes betrug 270 Millimeter und der Durchmesser 160 Millimet.

Das Gefäß hing an drei gleich langen Schnüren, also mit seiner Axe senkrecht. Es wurde, je nachdem man mit einer Erwärmung oder Erkaltung experimentiren wollte, mit Wasser von höherer oder niedrigerer Temperatur als die umgebende Luft gefüllt, und darauf mit einem Deckel von Fayence verschlossen; dann wurde der Stand eines jeden Thermometers von Minute zu Minute aufgezeichnet. Endlich wurde die Temperatur-Curve gezeichnet, und dabei die Zeit zur Abscisse, die Temperatur zu den Ordinaten genommen.

Bekanntlich ist unterhalb seines Maximums das Wasser unten wärmer als oben, und umgekehrt verhält es sich oberhalb seines Maximums. Man sollte demnach glauben, daß die Temperaturcurven sich in einem einzigen Punkt schnitten, welcher die Temperatur des Maximums vorstellte. Dem ist aber nicht also. Nahe beim 4ten Grad schneiden sich die Curven in vielen Punkten. Auf folgende Weise erhielt ich das Maximum. Ich nahm:

1) Das Mittel aus allen Temperaturen, bei denen die Curven plötzlich ihre Richtung ändern.

2) Das Mittel aus den den Durchschnittspunkten entsprechenden Punkten.

3) Das Mittel der Punkte, wo die nach den Mitteltemperaturen gezeichnete Curve die vier andern Curven schnitt.

4) Endlich das Mittel aus diesen drei Resultaten.

Man sieht, daß die Methode von Tralles, so abgeändert, zu einem sichereren Resultat führen muß als man bisher erhielt.

Das Mittel zweier Erwärmungs-Versuche gab $=4^{\circ},058$ C. Allein da die Thermometer für eine verticale Stellung graduirt waren, und sie in horizontaler Lage beobachtet wurden, so war wegen des Quecksilberdrucks eine kleine Berichtigung nothwendig, und eine zweite wurde wegen der Wirkung der Luft auf den Stiel der Thermometer erfordert. Beide Berichtigungen, deren Werth durch Versuche ermittelt wurde, reducirten dieses Mittel auf $=3^{\circ},969$ C.

Zwei Erkaltungs-Versuche gaben, als berichtigtes Mittel, $=3^{\circ},995$ C. Das Gesamtmittel ist $=3^{\circ},982$. Der Unterschied $=0^{\circ},026$ liegt nach der Seite, wo er liegen muß. Denn beim Zustande der Bewegung, d. h. beim Zustande des Erwärmens und Erkaltens, wird die Temperatur einer Flüssigkeit nicht genau von einem Thermometer angezeigt. Wenn die Flüssigkeit erkaltet, zeigt das Thermometer zu viel, wenn sie sich erwärmt, dagegen zu wenig. Die Verzögerung ist desto größer, je schneller die Bewegung der Wärme ist. Ueberdies hat die Genauigkeit einer Reihe Versuche desto mehr Wahrscheinlichkeit, als die partiellen Resultate, aus denen man das wahre Resultat ableitet, weniger von einander abweichen. Diese Bedingung scheint aber durch unsere Versuche erfüllt zu seyn, weil der Unterschied zwischen dem größten und kleinsten Resultat nur $0^{\circ},026$ C. beträgt.

Hr. Hällström erhielt zwar bei der Erwärmung
eine

eine kleinere Zahl als bei der Erkaltung, allein da der Unterschied $1^{\circ},3$ betrug, so glaubte er, diese Methode sey nicht sehr genau.

Wenn man, statt das Mittel aus den Temperaturen über 4° C. und denen darunter zu nehmen, das Mittel aus allen, Einer Curve angehörigen Temperaturen nimmt, so erhält man $3^{\circ},968$ statt $3^{\circ},982$, also Unterschied $0^{\circ},006$.

Die mit den Wasserthermometern, also durch die erste Methode erhaltenen Resultate, waren folgende:

Sieben Versuche mit einer Röhre	$3^{\circ},99$ C.
Sieben - - - andern	$4^{\circ},02$ -
Zwei - - - dritten	$4^{\circ},01$ -
Zwei - - - vierten	$3^{\circ},96$ -

Das Mittel aus diesen 18 Versuchen ist $= 4^{\circ}$ C., was bis auf zwei Hundertel mit dem Resultat der vorhergehenden Methode übereinstimmt.

Vor und nach einem jeden Versuch wurde der Nullpunkt der Thermometer geprüft. Diese Prüfung ist durchaus nothwendig, weil der Nullpunkt, selbst bei allen Thermometern sich verändert, wenn sie eine Zeit lang in einer niederen oder hohen Temperatur gehalten worden sind. Wir werden auf diesen wichtigen Gegenstand bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen.

Ueber das Maximum der Dichtigkeit des reinen Wassers sind so viel widersprechende Resultate erhalten, daß es nicht unnütz ist zu bemerken, worin die obigen Untersuchungen als der Wahrheit näher kommend betrachtet werden können. Sie haben mich länger als ein Jahr beschäftigt. Ich selbst habe mir alle Instrumente dazu verfertigt. Alle Wägungen wurden mit der größten Sorgfalt gemacht. Aus Furcht vor partiellen Resultaten sind alle Resultate durch Zeichnungen in einem sehr grossen Maassstabe dargestellt. Nur einige Zahlen und einige Curven sind es, die ich der Academie vorlege. Wiewohl man, wegen außerordentlicher Verän-

derlichkeit der Glas-Instrumente, nicht für einen Hundertel eines Grades eintreten kann, so wird man doch bemerken, daß der Unterschied der einzelnen Resultate mit 4° , welcher im Allgemeinen einige Hundertel war, niemals $0^{\circ},1$ überstiegen hat, und daß die beiden Methoden, welche nicht die geringste Beziehung zu einander haben, beinahe dasselbe Resultat geliefert haben. Wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes werde ich indess die Ehre haben, der Academie in kurzer Zeit Versuche vorzulegen, die ich nach einem noch nicht beschriebenen Verfahren, bis zu sehr niederen Temperaturen fortsetzt, angestellt habe.

Diese Abhandlung schließt mit einer Tafel über die Ausdehnung des Wassers, von Grad bis Grad, vom Maximum bis zum Siedpunkt, und vom Maximum bis -13° C. Die Ausdehnung ist unter dem Maximum etwas stärker als über demselben. Von 4° bis 100° beträgt sie 0,043.

Mehre Punkte wurden durch feste Temperaturen geprüft, z. B. durch den Siedpunkt des Aethers, Alkohols u. s. w. Die Dilatationscurve ist, auf einer beträchtlichen Strecke der Skale, fast eine Parabel.

Auszug aus der zweiten Abhandlung.

Die Frage über das Maximum der Dichtigkeit von Salzlösungen, welche mit den Untersuchungen über die Temperatur der Meere in großer Tiefe zusammenhängt, sagt der Verfasser, hat die Physiker seit langer Zeit beschäftigt, ohne daß sie indess hierüber einig geworden wären. Während nämlich, wie Hr. Erman erinnert, Rumford, Marcet und Berzelius nicht glauben, daß das Salzwasser ein Maximum habe, sind Gay-Lussac, Scoresby und Sabine, durch Analogie geleitet, entgegen gesetzter Meinung. Die Wichtigkeit der Frage hat

mehre Physiker veranlaßt zu versuchen, dieselbe durch directe Versuche zu beantworten.

Marcet hat i. J. 1819 in der Londner Gesellschaft eine Abhandlung vorgelesen, in welcher derselbe durch angestellte Versuche nachweist, daß das Meerwasser sich bis zum Gefrieren zusammenzieht. Nur sagt er, unter $-5^{\circ},6$ C., *scheine* ihm, die Flüssigkeit sich auszudehnen.

Hr. Erman, Sohn des gelehrten Secretärs der Berliner Academie, unternahm, in Aufforderung des Hrn. v. Humboldt, eine Untersuchung zu demselben Zweck.

Vier verschiedene Methoden haben diesen geschickten Physiker gelehrt, daß das Meerwasser zwischen $+8^{\circ}$ und -3° kein Maximum habe. Die Wissenschaft besaß schon eine Abhandlung von Blagden, in welchem dieser behauptet, das Maximum senke sich wie der Gefrierpunkt, und behalte von diesem einen gleichen Abstand, wie beim reinen Wasser. Nicht wohl abzusehen ist, wie Hr. Blagden zu diesem Resultat gelangt ist; es steht mit allen Versuchen in Widerspruch, da keiner von ihnen ein Maximum über dem Gefrierpunkt angiebt.

Von den vier Methoden, die in meiner Abhandlung über das Maximum und die Ausdehnung des reinen Wassers beschrieben sind, sagt Hr. Despretz, ist nur eine einzige auf Salzlösungen anwendbar, nämlich die, wobei man den Gang eines Wasserthermometers mit dem eines Quecksilberthermometers vergleicht. Bei den Versuchen mit Salzlösungen tauchte man, wie bei denen mit reinem Wasser, vier mit den Salzlösungen gefüllte Thermometer und vier Quecksilberthermometer in einen großen Eimer, dessen Temperatur man allmähig an sechs bis sieben Punkten erniedrigte, die man fix zu machen suchte. Man verzeichnete nach den scheinbaren Zusammenziehungen und Ausdehnungen eine Curve, und zog an ihr, parallel mit der Ausdehnungslinie des Glases, eine Tangente. Der Tangentialpunkt lieferte die Temperatur des Maximums, d. h. den Punkt, bei dem die Ausdehnung der

Lösung gleich ist der Zusammenziehung des Glases, was offenbar der Punkt ist, wo die wahre Ausdehnung dieser Lösung Null ist. Diefs ist der Uebergang der Zusammenziehung in die Ausdehnung durch Kälte.

Der Verfasser hat nicht eine einzige wäßrige Lösung gefunden, die ihm nicht, entweder über oder unter dem Gefrierpunkt, ein Maximum gezeigt hätte. Lösungen, welche 1 bis 3 Hundertel fester Substanz enthalten, gehören zu dem ersten Fall; die mehr enthalten, zu dem letzteren.

Jeder kann für irgend eine wäßrige Lösung das Daseyn ihres Maximums nachweisen. Dazu braucht man nur ein Thermometer mit der Lösung zu verfertigen und die Temperatur etwas langsam zu erniedrigen. Man sieht dann die Lösung bis zu einem gewissen Punkt sich zusammenziehen, und dann bei fernerer Erkaltung sich regelmäßig ausdehnen.

Da diese Versuche, nachdem das Daseyn des Maximums bei irgend einer Salzlösung nachgewiesen ist, sehr mühsam und langweilig sind, so hat der Verfasser sich begnügt, sie auf elf Substanzen auszudehnen, auf Meerwasser, Chlornatrium, Chlorcalcium, kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, schwefelsaures Natron, schwefelsaures Kali, schwefelsaures Kupferoxyd und Alkohol.

Abgesehen vom Meerwasser wurde jede Substanz in sieben Verhältnissen in reinem Wasser gelöst. Jene 10 Substanzen gaben also 70 Lösungen. Die Substanzen wurden so ausgewählt, dafs man den allgemeinen Gang des Phänomens verfolgen konnte; es gab darunter zerfliefsliche, verwitternde und luftbeständige, leicht und schwer lösliche.

Zunächst mögen die Resultate über das Meerwasser angeführt seyn. Anfangs experimentirte ich, sagt Hr. Despretz, mit einem, nach Hrn. Marcet's Analyse künstlich gebildeten Meerwasser; allein später erhielt ich durch Hrn. Arago Wasser, welches Hr. Freycinet

aus der Südsee geschöpft hat. Bei 20° war das spec. Gew. dieses Wassers $= 1,0273$. Das Mittel aus 12 Versuchen gab $-2^{\circ},55$ C. für die Temperatur des Gefrierens bei Erschütterung. Im Augenblick des Gefrierens kam das Thermometer auf $-1^{\circ},84$ (*de densité* —? —) zurück. Diese Flüssigkeit hat das Maximum ihrer Dichtigkeit bei $-3^{\circ},67$ C.; diefs ist das Mittel aus fünf Versuchen mit drei Röhren. Eine Röhre lieferte zwei Mal $-3^{\circ},69$, eine zweite $-3^{\circ},60$ und $-3^{\circ},59$, eine dritte $-3^{\circ},77$ C. Man sieht, warum Hr. Marcet und Hr. Erman das Dichtigkeitsmaximum beim Meerwasser nicht auffanden; sie suchten es über dem Gefrierpunkt, während es mehr als einen Grad darunter liegt.

Für die physikalische Geographie genügt es, die besagte Aufgabe in Bezug auf das Meerwasser gelöst zu haben; allein die Geschichte der Corpuscular-Eigenschaften verlangt eine vollständigere Lösung. Sie verlangt, daß man die Versuche auf eine gewisse Anzahl wässriger Lösungen ausdehne, um so den Gang zu entdecken, welchen das Maximum nimmt, in dem Maafse, als man es, durch Zusatz der gelösten Substanz, weiter hinab-rückt.

Zu dem Ende löste ich verschiedene Substanzen in den Verhältnissen 1, 2, 4, 6, 12 und 24 auf. Jede dieser Substanzen war im Zustande der Reinheit genommen, eine Bedingung, die heut zu Tage leicht zu erfüllen ist. Chlornatrium, Chlorcalcium, kohlensaures Kali und kohlensaures Natron wurden geschmolzen. Das kohlensaure Kali war durch Glühen aus reinem und krystallisirtem Bicarbonat dargestellt. Das schwefelsaure Kupferoxyd wurde krystallisirt angewandt. Da das Wasser keinen wesentlichen Bestandtheil dieses Salzes ausmacht, so wurde es in Abzug genommen, während man das Kalihydrat, die concentrirte Schwefelsäure und den absoluten Alkohol als wasserfreie Substanzen betrachtete, da das Wasser gewissermaßen wesentlich für ihre Zu-

sammensetzung ist, es ihnen durch bloße Hitze nicht genommen werden kann.

Wir wollen einige der erhaltenen Resultate anführen:

Kochsalzlösung.

0,000123 Salz, Gefrierpunkt ¹⁾ b.	—1°,21	Maximum b.	+ 1°,19 C.
0,0246 - - - -	- 2°,24	- - -	- 1°,69 -
0,0371 - - - -	- 2°,77	- - -	- 4°,75 -
0,0741 - - - -	- 5°,10	- - -	- 16°,00 -

Chlorcalcium.

0,0371 Salz, Gefrierpunkt bei	—3°,92	Maximum bei	— 2°,43 C.
0,0741 - - - -	- 5°,28	- - -	- 10°,43 -

Diese Senkung des Maximums kann nicht das Resultat einer partiellen Gefrierung der flüssigen Masse seyn, weil die Curve, welche die Ausdehnung über und unter dem Maximum darstellt, ganz regelmässig ist, wie es die Zeichnungen zeigen, welche ich der Academie vorlege. Die Gefrierung des kleinsten Theils würde in der Curve das erzeugen, was der Geometer besondere Punkte nennt. Ueberdies kann eine solche partielle Gefrierung kaum eintreten, ohne nicht die Gefrierung fast der ganzen Masse nach sich zu ziehen. Die Uebereinstimmung endlich zwischen den mit der nämlichen Lösung in verschiedenen Röhren gemachten Versuchen schließt jeden Gedanken an Gefrierung aus. Die Kochsalzlösung von 0,0371 z. B. gab mit einem Rohr —4°,80; —4°,73; —4°,76, wovon das Mittel —4°,76 ist. Eine andere Röhre gab —4°,73; —4°,72; —4°,77, wovon das Mittel ist —4°,74, welches von dem ersteren nur um zwei Hundertel abweicht.

- 1) Es sind die Temperaturen, welche das Thermometer im Augenblick zeigt, wo die Flüssigkeit auf dem Punkt zu gefrieren steht. Die Temperaturen, welche die wirkliche Gefrierung anzeigen, d. h. die, welche für diese Lösungen das sind, was 0° C. für das Wasser ist, liegen weniger tief.

Man begreift, daß zwischen den einzelnen Versuchen nicht immer eine gleiche Uebereinstimmung herrscht; viele bieten indeß nur einen geringen Unterschied dar.

Vergleicht man diese Versuche, so sieht man, daß es weder die löslichsten, noch die den Frostpunkt am meisten verzögernden Salze sind, welche das Maximum am weitesten herabsetzen; Chlorcalcium z. B. bringt das Maximum viel weniger herab als Kochsalz, schwefelsaures Kali weniger als schwefelsaures Natron. Zu diesem Resultat gelangt man, welchen Grad von Concentration die verglichenen Lösungen auch haben mögen.

Folgende zwei Resultate, sagt Hr. Despretz am Schlufs, scheinen mir demnach erwiesen:

1) Das Meerwasser und alle wässrigen, weingeistigen, salzigen, sauren und alkalischen Lösungen haben ein Maximum der Dichte.

2) Dieß Maximum sinkt weit schneller hinab, als der Frostpunkt, dessen Veränderung, wie die der Dichte beinahe der Menge der dem Wasser hinzugefügten Substanz proportional ist.

Der Punkt des Maximums hält sich anfangs über dem Frostpunkt, darauf erreicht er ihn, und endlich sinkt er unter ihn hinab. Schon bei sieben Hunderteln Salz, Säure oder Alkali kann das Maximum 12 Grade unter dem Frostpunkt liegen, so daß es nicht möglich ist, dasselbe anders zu entdecken, als dadurch, daß man die flüssige Lösung in engen Röhren einer weit unter dem Frostpunkt liegenden Temperatur aussetzt.

V. *Ueber die Aenderungen des specifischen Gewichtes, welche das Meerwasser durch die Wärme erleidet; von A. Erman.*

(Geschrieben im Januar 1837.)

Aus einer Reihe von Versuchen, welche ich vor zehn Jahren bekannt gemacht habe (Annalen der Physik, Bd. 86), ergab sich, daß die Eigenschaft des Wassers: bei $+3^{\circ},131$ R. dichter zu seyn, als bei jeder anderen Temperatur, durch geringe Beimischungen von Chlornatrium beträchtlich modificirt werde. Namentlich aber schien, wenn man einen anfangs sehr kleinen Salzgehalt des Wassers allmählig vermehrte, jenes Dichtigkeitsmaximum bei immer niedrigeren Temperaturen einzutreffen, und endlich, in einer Lösung vom specifischen Gewichte des Meerwassers, durch keine derjenigen Temperaturen bewirkt zu werden, bei welcher dieselbe noch flüssig bleibt. Identisch mit diesem Ausdrücke ist, daß eine solche Flüssigkeit *niemals*, so lange sie in stabiler Ruhe ist, *unten wärmer seyn könne als an höheren Punkten*, während dieses Verhältniß doch bekanntlich in Landseen und anderen mit reinem Wasser gefüllten Becken sehr häufig vorkommt. — In 100 Theilen enthalten Lösungen wie diejenigen, mit denen ich die meisten meiner damaligen Versuche anstellte, 3,65 Theile *Chlornatrium*; das Meerwasser hingegen 2,58 Th. desselben Salzes, mit 0,45 *schwefelsaurem Natron*, 0,12 *Chlorcalcium* und 0,50 *Chlormagnesium*. Man wird aber wohl kaum voraussetzen, daß sich die thermische Ausdehnbarkeit eines nur äußerst schwach concentrirten Fluidum merklich ändere, wenn $\frac{1}{10}$ der in ihm enthaltenen Menge eines Salzes durch andere Salze von nahe derselben Dichtigkeit wie jenes ersetzt werden. Meine Versuche berechtigten uns daher anzunehmen, daß auch der Ocean nur dann

im Gleichgewicht seyn könne, wenn in ihm von der Oberfläche gegen den Boden die Temperatur abnähme oder überall gleich sey, nicht aber wenn sie in derselben Richtung zunähme. Auch durfte man nicht mehr hoffen, am Boden der Eismeere, eben so wie in gefrorenen Landseen, Wasser von $+3^{\circ}$ R. zu finden, sondern, im Zustande der Ruhe, nur kälteres als das an der Oberfläche. — Als Andeutung über die physikalische Theorie dieser Thatsache hatte ich damals gefunden, daß Salzwasser von 1,01 spec. Gewicht oder mit etwa 0,013 seines Gewichtes an Chlornatrium noch eine, der des reinen Wassers gleiche Anomalie der Ausdehnung besitze, und zwar bei $+1^{\circ},50$ R. Dieses continuirliche Hinabsinken des Maximumpunktes bei zunehmendem Salzgehalte, veranlaßte aus Analogie zu schließen, daß bei noch dichteren Lösungen eine Anomalie der Ausdehnbarkeit nur deswegen unbemerkbar sey, weil sie in *derem festen Zustande* einträte, und ich äußerte diese Vermuthung (Ann. 86 S. 478) um so dreister, als es mir kurz zuvor gelungen war, an einem anderen Körper, dem Rose'schen Metallgemisch, das erste Beispiel eines in *diesem* Aggregatzustande *wahrnehmbaren* Dichtkeitsmaximums nachzuweisen.

Für die Physik der Meere sind von den eben genannten Resultaten nur die auf den *flüssigen* Zustand der Salzlösungen bezüglichen von Wichtigkeit, und diese hielt ich für wohl begründet, bis ein bedeutender Widerspruch dagegen erhoben wurde. In einem der neueren *Zeitungsberichte* über die Arbeiten der Pariser Academie ist nämlich gesagt worden: Hr. Despretz habe nachgewiesen, daß das Meerwasser dennoch ein Maximum der Dichtigkeit besitze; im Widerspruche zu meinen, ihm durch die *Annales de chimie* bekannt gewordenen Aussagen über diesen Gegenstand. Auch wisse er, durch welchen Umstand Diejenigen *getäuscht worden seyen*, welche aus Beobachtungen auf die Nichtexi-

stenz einer Ausdehnungsanomalie für die genaunte Flüssigkeit geschlossen haben. — Eine neue und hier mitzutheilende Reihe von Versuchen, zu der mich die eben genannte Tradition über die Behauptung des französischen Physikers veranlafste, hat indessen meine früheren Resultate vollständig bestätigt. Auch ist es mir so wenig gelungen, ein, bei der Berechnung der früheren oder bei der der hier vorliegenden Versuche, etwa vernachlässigtes Moment zu entdecken, daß ich an meiner ursprünglichen Aussage Nichts zu ändern finde.

Um die Dichtigkeit einer Lösung von Chlornatrium bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen, habe ich ein darin schwimmendes Araeometer durch verschiedene und genau bekannte Belastungen jedesmal auf gleiche Weise eingetaucht. Vermöge der Düntheit dieses schwimmenden Körpers an der Stelle, an welcher ihn die Verlängerung der Oberfläche der Flüssigkeit durchschneidet, konnte ich leicht unter allen Umständen *einerlei Verhältniß* zwischen dem eingetauchten und dem in die Luft hervorragenden Theile desselben herbeiführen; nur Dieses war aber erforderlich, damit die Beobachtungen ihrem Zwecke entsprächen. — Bezeichnet man nun mit:

- h den Barometerstand zur Zeit der Versuche, in Pariser Linien;

- t die Réaumur'sche Temperatur, für welche stets in der Flüssigkeit und in der umgebenden Luft einerlei Werth herbeigeführt wurde;

- ψ das wahre, d. h. im luftleeren Raume gemessene, Gewicht des Araeometers;

- p das wahre Gewicht von Messingsstücken, welche zum hervorragenden Theil des Araeometers hinzugefügt wurden, um es auf die erwähnte Weise einzutau-chen, beide letztere in Gramen;

- v und v' die beim Eispunkte stattfindenden Volumina in Kubikcentimetern, des respective unter und über der Flüssigkeit befindlichen Theiles des Araeometers;

$\varpi(t)$ und $l(t)$ die Dichtigkeit der Flüssigkeit und die der Luft bei t Temperatur, die derselben Substanzen bei 0° als Einheiten genommen;

π und π' die Gewichte eines Kubikcentimeters der Flüssigkeit und eines Kubikcentimeters Luft, beide bei 0° Temperatur und bei Barometerstand von 336^m,9 Par.;

μ das Volum eines 1 Gran schweren Messingstückes in Kubikcentimetern, so wie endlich mit:

$1+m.t$ und $1+a.t$ die bei t stattfindenden Volumina zweier Körper von Messing und von der Substanz des Araeometers, von denen jeder, bei 0° Temperatur, einem Kubikcentimeter gleich ist, so hat man nach den Grundsätzen der Hydrostatik:

$$\text{I. } \varpi + p = \pi.v.(1+a.t).\varpi(t) + \pi'.l(t) \left\{ v'.(1+a.t) + p\mu.(1+m.t) \right\} \frac{h}{336^m,9}.$$

Hat man nun eine Reihe zu einander gehöriger Werthe von p , t und h für Eintauchungen des Araeometers in eine Salzlösung beobachtet, so lassen sich für diese Flüssigkeit die Constanten der Function $\varpi(t)$, d. h. die Abhängigkeit zwischen ihrer Dichte und der Temperatur, bestimmen. Die außerdem in der obigen Gleichung vorkommenden Constanten mußten aber zuvor ermittelt seyn, und es konnten von diesen einige durch frühere Versuche als bekannt angenommen werden, andere, welche sich speciell auf den angewandten Schwimmer bezogen, mußte man vorläufig ermitteln.

Namentlich gehörten in die erste Kategorie:

$$(1) \quad \begin{cases} \pi' = 0,20907 \cdot 10^{-1} \\ l(t) = 1 - 0,4690 \cdot t \cdot 10^{-2} \\ \mu = 0,7360 \cdot 10^{-2} \\ m = 0,7200 \cdot 10^{-4} \end{cases}$$

wenn man die Temperaturen in Réaum. Graden, die Gewichte in preufs. Granen ausdrückt.

Zu ermitteln waren dagegen Ψ , v , v' und a , d. h. das absolute Gewicht des Araeometers, die Volumina bei 0° für seinen eingetauchten und seinen hervorragenden Theil, so wie endlich der kubische Ausdehnungscoëfficient für die Substanz, aus welcher dieser Körper besteht.

Ich habe zu diesem Ende gefunden, dafs das Araeometer in Luft von $+8^\circ$ R. und bei $333^m,9$ Barom. mit $2374^{\text{gr}},823$ Messing auf der Wage im Gleichgewicht war, und dafs dasselbe, in Verbindung mit 1000 Gran Messing, beide *gänzlich* unter destillirtem Wasser von $+8^\circ$ R. getaucht, eben so viel wog, wie $330^{\text{gr}},506$ Messing, die sich in Luft von derselben Temperatur und bei $333^m,9$ Barom. befanden. Es ist daher nach diesen zwei Beobachtungen respective:

$$\Psi = (v + v')(1 + 8 \cdot a) \pi' \cdot l(8) \frac{333,9}{336,9} \\ + 2374^{\text{gr}},823 \left\{ 1 - \mu \cdot \pi' \cdot l(8) \cdot (1 + 8m) \frac{339,9}{336,9} \right\}$$

und:

$$\Psi = (v + v')(1 + 8 \cdot a) \pi \cdot w(8) - 1000 \cdot \left(1 - \mu \cdot \pi \cdot w(8) (1 + 8 \cdot m) \right) \\ + 330,506 \left\{ 1 - \mu \cdot \pi' \cdot (1 + 8m) l(8) \frac{333,9}{336,9} \right\}$$

oder wenn man für destillirtes Wasser setzt:

$$\pi = 16,098,$$

und nach Hällström's Untersuchungen:

$$w(t) = 1 + 0,71972 \cdot t \cdot 10^{-4} - 0,11807 t^2 \cdot 10^{-4} \\ + 0,66836 \cdot t^3 \cdot 10^{-7},$$

so wird:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi \\ (v+v')(1+8.a) \end{array} \right. = 2378^{\text{er}}, 102 = 181,988 \text{ Kubikcentimeter.}$$

Um ferner in destillirtem Wasser von $+8^{\circ}$ R. die oben erwähnte partielle Eintauchung des Schwimmers zu bewirken, mußte ich seinen in Luft befindlichen Theil mit 528^{er},069 Messing beschweren. Der Barometerstand war während dieses und während des im Verfolge zu erwähnenden Gebrauches des Araeometers in Flüssigkeiten so nahe an 337^m, daß man ihn ohne jeden merklichen Fehler constant und dem Normalstande gleich setzen konnte. Man hat demnach noch nach I:

$$\{v.\pi.\varpi(8) + v'\pi'.l(8)\}(1+8.a) = 2906,171 \\ - 528,069\mu.\pi'.l(8)(1+8.m)$$

oder durch Substitution der bisher angeführten Constanten:

$$(v + v'.0,1258.10^{-2})(1+8.a) = 180,558 \text{ Kubikcent.}$$

Es folgt daher durch Verbindung mit (2):

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} v.(1+8.a) + \Delta = 180,548 \\ v'.(1+8.a) - \Delta = 1,440 \end{array} \right.$$

wo unter: Δ eine etwa noch nöthige Correction der hier für $\frac{v-v'}{2}(1+8.a)$ gefundenen Zahl verstanden wird.

Dieselbe kann nämlich in der Folge noch vortheilhafter bestimmt werden, da außer der hier benutzten einzelnen Eintauchung in destillirtes Wasser, noch 20 andere beobachtet wurden.

Vermöge der unter (1), (2) und (3) angeführten Constanten konnte nun das Araeometer gebraucht werden, um die Ausdehnbarkeit eines Fluidum zu messen, wenn man zuvor den Dilatationscoefficienten des Instrumentes selbst, oder die Größe a , so wie auch das, was wir nun mit Δ bezeichnet haben, bestimmt hatte. Ich habe sowohl zu diesem Ende, als auch um die Sicherheit der Methode zu prüfen, neben der direct erforderlichen

Reihe von Araeometerbeobachtungen in Salzwasser, unter ganz gleichen Umständen, eine andere Reihe von Beobachtungen in destillirtem Wasser angestellt. In sofern dann nur die therinische Ausdehnbarkeit dieser letzteren Substanz durch Hällström's obigen Ausdruck genugsam dargestellt würde, so ließen sich auch vermöge der Gleichung I die zuletzt genannten Beobachtungen zur Ableitung von a und Δ , die ersteren aber, nach Substitution dieser Werthe, zur genaueren Ermittlung derjenigen Dichtigkeitsveränderungen benutzen, welche das Salzwasser durch Temperaturwechsel erleidet. Diese Beobachtungen sind:

<i>A</i>		<i>B</i>	
Araeometer in:			
einer Lösung von Chlornatrium		destillirtem Wasser.	
Temperatur nach Réaumur. <i>t.</i>	Messingene Zulegegewichte <i>p.</i>	Temperatur nach Réaumur. <i>t.</i>	Messingene Zulegegewichte. <i>p.</i>
— 1°,18	603,703	+ 0°,00	527,592
— 0°,50	603,536	+ 0°,99	527,777
+ 0°,72	603,458	+ 1°,09	527,769
+ 1°,39	603,241	+ 1°,28	527,742
+ 2°,56	603,002	+ 1°,98	528,258
+ 3°,66	602,744	+ 3°,37	528,354
+ 4°,87	602,273	+ 5°,15	528,322
+ 5°,84	601,905	+ 7°,08	528,411
+ 7°,13	601,484	+ 8°,81	528,244
+ 8°,29	601,197	+ 9°,70	528,052
+ 9°,60	600,655	+10°,20	527,742
+10°,30	600,088	+12°,08	527,303
+11°,22	599,683	+12°,38	527,360
+12°,13	598,887	+12°,87	526,892
+14°,85	596,913	+13°,86	526,483
+18°,75	593,442	+15°,15	525,773
		+17°,42	524,509
		+19°,21	523,058
		+20°,76	522,072
		+22°,38	520,645

Ehe wir zur ferneren Benutzung dieser Zahlen übergehen, bemerke ich, daß die Correctionen des Thermometers und die der Gewichtsstücke, durch welche dieselben erlangt wurden, auf's Schärfste bestimmt waren: die ersteren nach der Bessel'schen Methode (und namentlich durch Abtrennung von acht verschiedenen Quecksilberfäden und Einstellung ihrer unteren Enden bei jedem fünften Grade der Skale), die Correctionen der Gewichtsstücke aber, indem man ein jedes derselben mit dem nächst höheren, die Summe aller aber mit einem richtigen Normalgewichte verglich, und dabei den Gradbogen der Wage zur Messung kleiner Gewichtsverschiedenheiten gebrauchte. Die dritte Decimale des Grades in der vorstehenden Tafel ist durch Anbringung der Correctionen an die Gewichtsstücke entstanden, und ich habe sie mit aufnehmen zu müssen geglaubt, obgleich bei einzelnen Eintauchungen des Araometers die Werthe von p nur bis auf $\frac{1}{30}$ eines Grades direct abgelesen wurden.

Man überzeugt sich ferner durch bloße Ansicht der unter A und B enthaltenen Zahlen, daß die Ausdehnbarkeit der Salzlösung wesentlich von der des destillirten Wassers verschieden ist, und daß sich namentlich ein Maximum der Dichtigkeit in der zweiten Reihe auf's deutlichste, in der ersten aber durchaus nicht ausspricht. Wir sehen nämlich, bei Anwendung von destillirtem Wasser, die Zulegegewichte von 0° bis in die Nähe von $+7^\circ$ R. beständig zunehmen, und nur erst jenseits dieses Grades wiederum kleiner werden; im Salzwasser sind sie hingegen von unterhalb des Nullpunktes bis zu $+19^\circ$ R. stets abnehmend wahrgenommen worden. Endlich zeigt sich hier der Einfluß, welchen die Ausdehnbarkeit der Araometersubstanz, d. h. die Größe a , so wie das Gewicht derjenigen Luft, welche der Obertheil des Schwimmers verdrängt, oder die in π' multiplicirten Glieder der Gleichung I, auf die Beobachtungen ausüben. Für $\pi'=0$, und $a=0$, d. h. für Beobachtungen im luftleeren Raum

und mit einem ganz unausdehnbaren Schwimmer, würde nämlich nach jenem Ausdrucke eine jede Zunahme von p ohne weiteres auf ein Wachsen von $w(t)$ oder der Dichte der Flüssigkeit zu deuten seyn. Hier aber verhielt es sich anders. Hällström's oben angeführter Ausdruck lehrt uns, dafs das destillierte Wasser am dichtesten ist bei $+3^{\circ},131$ R.; wir sehen dagegen, durch die eben gedachten secundären Einflüsse, p zunehmen bis jenseits $+7^{\circ}$ R. — Ich deute schon vorläufig auf diesen Umstand, um sogleich eine Folgerung daraus zu ziehen. Wenn nämlich bei irgend einem auch noch so nahe an dem Gefrierpunkte des Salzwassers gelegenen Temperaturgrade die Dichte dieser Flüssigkeit ein Maximum erreichte, so würde man das entsprechende Maximum von p nicht bei dieser Temperatur selbst, sondern bei einer, um mehrere Grade höheren beobachten, d. h. in einer Gegend der Skale, bei welcher vorstehende Beobachtungen ganz sicher Nichts dergleichen zeigen.

Um alle diese Schlüsse näher zu begründen, ist nun aber eine genauere Erwägung der angeführten Zahlen und eine Abschätzung des Einflusses der Beobachtungsfehler auf dieselben nöthig.

Bestimmung von α oder dem kubischen Ausdehnungscoefficienten des Araometers, und von A oder der Correction des Volumen von dem nur in Luft befindlichen Theile desselben.

Das angewandte Araometer besteht aus Stabeisen, welches theils zu Blech, theils zu Draht verarbeitet und mit einem Firnifs überzogen ist. Der Ausdehnungscoefficient desselben, den wir nun aus den vorstehenden Wägungen ableiten wollen, wird daher mit denjenigen verglichen werden können, welche Lavoisier und Laplace, Dulong und Petit, Bessel und mehrere andere Beobachter für dieselbe Substanz, jedoch auf weit directerem Wege, gefunden haben. Die thermische Ausdehnbarkeit des Eisens

sens übt nämlich auf die Gröfsen welche von mir beobachtet wurden, einen weit geringeren Einflufs als die bedeutendere Ausdehnbarkeit des Flüssigen, in welches das Araeometer taucht, und es leidet daher keinen Zweifel, dafs sich durch einerlei Beobachtungen diese letztere bis auf eine weit kleinere Aliquote ihrer eigenen Gröfse bestimmen lassen wird, als jene erst genannte.

Wenn die oben unter *B* verzeichneten Beobachtungen ganz ohne Fehler wären, so könnte man aus jeder derselben mittelst des Ausdruckes *I* und der vorgeannten Constanten eine numerische Gleichung bilden, in welcher Alles bekannt wäre, aufser *a* und Δ . Aus je zwei der so entstandenen 20 Gleichungen liefsen sich daher diese beiden Gröfsen bestimmen. Es ist aber anstatt dessen, und so wie immer in ähnlichen Fällen, anzunehmen, dafs eine jede jener Beobachtungen mit einem zufälligen Fehler behaftet ist, und ich setze demnach, wenn *p* ein beobachtetes Zulegegengewicht bedeutet, das wahre oder in den Ausdruck *I* zu substituierende $= p + f$. Anstatt 20 bestimmter Gleichungen erhält man dann eben so viele, von denen jede behaftet ist mit einem unbestimmten Gliede *f*, dessen Gröfse jedoch abhängt von den Werthen, die man den gesuchten *a* und Δ beilegen will. Die wahrscheinlichsten Werthe dieser zwei Gesuchten sind aber dann diejenigen, durch welche die Summe der Quadrate der Gröfsen *f* zu einem Minimum wird.

Substituirt man nun in *I*, mit Benutzung des früher Gesagten über den Barometerstand bei den Versuchen:

$p - f$ anstatt des obigen p
so wie $180,548(1 - 8a) - \Delta(1 - 8a)$ für v
und $1,440(1 - 8a) + \Delta(1 - 8a)$ für v'
und setzt zur Abkürzung:

$$1 - \mu \cdot \pi' \cdot l(t)(1 + m \cdot t) = n$$

$$\pi \cdot 180,548 \cdot w(t) + \pi' \cdot 1,440 \cdot l(t) = \tau = A + F(t)$$

$$\pi \cdot w(t) - \pi' \cdot l(t) = q,$$

so ergibt sich:

$$f = \frac{\psi}{n} + p - \frac{\tau}{n} - \frac{\tau}{n}(t-8).a + \frac{\varrho}{n} \cdot \Delta + \frac{\varrho}{n}(t-8) \cdot \Delta \cdot a,$$

wo man das letzte in $\Delta \cdot a$ multiplicirte Glied als gänzlich unmerklich vernachlässigen kann. Um nicht mit zu großen Zahlen zu rechnen, ist es vortheilhaft, wenn man

$\frac{\tau}{A} = \tau'$ und $\frac{\varrho}{A} = \varrho'$ setzt, anstatt der eben genannten Gleichung aus den Beobachtungen sogleich die folgende zu bilden:

$$\frac{f}{A} = \frac{\psi}{nA} + \frac{p}{A} - \frac{\tau'}{n} - \frac{\tau'}{n}(t-8).a + \frac{\varrho'}{n} \cdot \Delta,$$

in welcher endlich, aufser den bereits oben gefundenen Constanten, zu setzen ist:

$$A = 2906,4918$$

$$n = 1 - 0,15387 \cdot t \cdot 10^{-3} + 0,71057 \cdot t^2 \cdot 10^{-6}$$

$$\tau' = 1 + 0,90546 \cdot t \cdot 10^{-4} - 0,11807 \cdot t^2 \cdot 10^{-4} \\ + 0,66836 \cdot t^3 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{\varrho'}{n} = 0,005535 + 0,43241 \cdot t \cdot 10^{-6} - 0,82360 \cdot t^2 \cdot 10^{-7} \\ + 0,37020 \cdot t^3 \cdot 10^{-9}$$

Die Araeometerbeobachtungen in destillirtem Wasser ergeben demnach, nach der Ordnung, in der sie früher mitgetheilt wurden:

$$10^5 \cdot \frac{f}{A} = -32 + 554 \cdot \Delta + 800173 \cdot a \\ = -33 + 554 \cdot \Delta + 701166 \cdot a \\ = -37 + 554 \cdot \Delta + 691200 \cdot a \\ = -37 + 554 \cdot \Delta + 672170 \cdot a \\ = -19 + 554 \cdot \Delta + 602172 \cdot a \\ = -27 + 554 \cdot \Delta + 463160 \cdot a \\ = -23 + 553 \cdot \Delta + 285088 \cdot a$$

$$10^5 \cdot \frac{f}{A} = -9 + 553 \cdot \Delta + 92020 \cdot a$$

$$\begin{aligned}
10^5 \cdot \frac{f}{A} &= 0 + 553 \cdot \Delta - 81005 \cdot a \\
&= + 4 + 553 \cdot \Delta - 169993 \cdot a \\
&= 0 + 553 \cdot \Delta - 219974 \cdot a \\
&= + 11 + 553 \cdot \Delta - 407850 \cdot a \\
&= + 17 + 553 \cdot \Delta - 437811 \cdot a \\
&= + 9 + 553 \cdot \Delta - 486755 \cdot a \\
&= + 17 + 553 \cdot \Delta - 585586 \cdot a \\
&= + 27 + 552 \cdot \Delta - 714315 \cdot a \\
&= + 28 + 552 \cdot \Delta - 940575 \cdot a \\
&= + 26 + 552 \cdot \Delta - 1118770 \cdot a \\
&= + 38 + 552 \cdot \Delta - 1272850 \cdot a
\end{aligned}$$

$$10^5 \cdot \frac{f}{A} = + 45 + 551 \cdot \Delta - 1433666 \cdot a$$

oder allgemein:

$$\frac{f}{A} = o + p \cdot \Delta + q \cdot a.$$

Die Bedingung $[f^2] = \text{Minimum}$ liefert aber als Endgleichungen:

$$0 = \frac{1}{A^2} \left[f \cdot \frac{df}{d\Delta} \right] = [op] + [pp] \cdot \Delta + [pq] \cdot a$$

$$0 = \frac{1}{A^2} \left[f \cdot \frac{df}{da} \right] = [oq] + [pq] \cdot \Delta + [qq] \cdot a,$$

welche in Zahlen lauten:

$$0 = \frac{1}{A^2} \left[f \cdot \frac{df}{d\Delta} \right] = + 0,00005 + 0,11060 \cdot \Delta - 35,62041 \cdot a$$

$$0 = \frac{1}{A^2} \left[f \cdot \frac{df}{da} \right] = + 0,04006 + 0,19703 \cdot \Delta - 1007,20019 \cdot a$$

Es folgt aus diesen:

$$a = + 0,00004235 \text{ Theile des Volumen bei } 0^\circ \text{ Temperat.}$$

$$\Delta = + 0,0132 \text{ Kubikcentimeter.}$$

Wir wollen, ehe wir diese Größen ferner anwenden, die wahrscheinlichen Fehler der Beobachtungen aus denen sie hervorgingen, so wie auch die der Resultate selbst bestimmen. In den beiden zuletzt genannten Gleichungen

chungen wird, wenn man successiv Δ und a vermöge der einen aus der anderen eliminirt,

der Coëfficient von $a = 943,700$

der Coëfficient von $\Delta = 0,10363$.

Eine jede dieser Gröſſen wäre aber noch mit

$$A^2 = (2906,492)^2$$

multiplicirt gewesen, wenn wir die Fehler der Wägungen selbst, d. h. die Gröſſen f , anstatt, wie es geschehen ist, die Quotienten $\frac{f}{A}$ der Rechnung unterworfen

hätten. Will man daher von den sogleich zu ermittelnden *Beobachtungsfehlern* auf die *wahrscheinlichsten Fehler der abgeleiteten Elemente a und Δ* schließeln, so ist anzunehmen:

Gewicht von $a = 943,700 \cdot (2906,492)^2$

Gewicht von $\Delta = 0,10363 \cdot (2906,492)^2$.

Durch Substitution der für a und Δ gefundenen Werthe in die vorstehenden Bedingungsgleichungen für die einzelnen Beobachtungen, findet man aber:

Bei Temperat. <i>t.</i>	Fehler der Wägung <i>f.</i>	Bei Temperat. <i>t.</i>	Fehler d. Wägung <i>f.</i>
+0,00	+0 ^{gr.} ,261	+10,20	—0 ^{gr.} ,058
+0,99	+0 ,116	+12,08	+0 ,029
+1,09	—0 ,030	+12,38	+0 ,145
+1,28	—0 ,030	+12,87	—0 ,145
+1,98	+0 ,407	+13,86	—0 ,029
+3,37	0 ,000	+15,15	+0 ,116
+5,15	—0 ,116	+17,42	—0 ,145
+7,08	+0 ,058	+19,21	—0 ,291
+8,81	+0 ,116	+20,76	—0 ,261
+9,70	+0 ,116	+22,38	—0 ,261

bei denen ein positiver Werth von f andeutet, daß man zu viel Gewicht aufgelegt hat.

Bezeichnet man nun mit ϵ denjenigen Fehler, den man für eines der Elemente a und Δ zu befürchten gehabt hätte, wenn dieselben aus Beobachtungen von derselben

Güte wie die hier behandelten, jedoch mit einem Coëfficienten oder Gewichte $=1$, hervorgegangen wären, so ist bekanntlich:

$$\epsilon = \sqrt{\frac{[\sum^2]}{m-n}},$$

wo $[\sum]$ eine Summe analoger Glieder m die Anzahl der benutzten Beobachtungen $=20$, n die der daraus abgeleiteten Elemente $=2$, bedeuten. Wir erhalten daher in unserem Falle:

$$\epsilon = 0,1819,$$

und da ferner die in einem Resultate zurückbleibende Unsicherheit, unter sonst gleichen Umständen, der Quadratwurzel aus dem Gewichte dieses Resultates umgekehrt proportional ist, so wird, unter Anwendung der oben angeführten Gewichte für a und Δ :

wahrscheinl. Fehler für a : $\pm 0,0000020$ Th. d. Vol. bei 0° .

wahrscheinl. Fehler für Δ : $\pm 0,00019$ Kubikcentimeter.

Wir sind daher berechtigt den hier gefundenen kubischen Ausdehnungscoëfficienten des Eisens als bis auf $\frac{1}{77}$ seiner eigenen GröÙe, und die Volumina der einzelnen Theile des Araeometers bis auf $\frac{1}{1000}$ eines Kubikmillimeters richtig anzunehmen. Diese noch zurückbleibenden Unsicherheiten rühren aber entweder davon her, daß nach der Beschaffenheit der angewandten Wägungen, ein Fehler von $\pm 0,000115$ als der *wahrscheinlichste* bei jeder derselben zu befürchten gewesen ist ¹⁾, oder aber von dem Umstande, daß der Ausdruck, den wir für die Dichtigkeitsveränderungen des Wassers angenommen haben, der Natur nicht vollständig entspricht. Wirklich

1) In sofern man nämlich bei einer so kleinen Anzahl von Beobachtungen, wie die hier benutzten, dieselbe Abhängigkeit zwischen dem *mittleren* und dem *wahrscheinlichsten Fehler*, wie bei einer sehr großen Anzahl voraussetzen darf, hat man bekanntlich

anzunehmen: *wahrsch. Fehler* $= 0,6745 \cdot \sqrt{\frac{[\sum^2]}{m}}$, d. h. in unserem Falle $= 0,115$.

können aber dergleichen Fehler in einiger, durch Zufälligkeiten veränderten, Adhäsion des Wassers an dem für trocken angenommenen Theile des Araeometers, in Unsicherheiten der Temperaturbestimmung oder in beidem zugleich, vollständig ihren Grund gehabt haben, und *unsere* Beobachtungen berechtigen daher durchaus nicht daran zu zweifeln, daß das destillirte Wasser bei seiner Ausdehnung zwischen 0° und 25° R. von derjenigen, freilich nur näherungsweise wahren, Interpolationsformel abweiche, welche wir mit Hållström als vollkommen richtig vorausgesetzt haben.

Der Coëfficient:

$$a = +0,00004235$$

bezeichnet das Volumincrement, welches ein stab-eiserner Körper, der bei 0° der Volumeinheit gleich war, erleidet, wenn man seine Temperatur um 1° der Réaum. Skale erhöht. Die *Länge* eines der Einheit gleichen Eisenstabes wird daher, wenn man ihn von dem Gefrierpunkt bis zu dem bei Barom. 336^m,9 Par. stattfindenden Kochpunkte des Wassers erhitzt, nach unserer Bestimmung zunehmen bis auf:

$$1 + \frac{80}{3} a = 1,0011293.$$

Für dieselbe Gröfse haben nun andere und ihrer Natur nach zuverlässigere Beobachtungen folgende Werthe ergeben: die von

Augustin	1,0011116
Troughton	1,0011401
Schwerd	1,0011456
Borda	1,0011560
Bessel	1,0011670
Horner	1,0011680
Lavoisier	1,0012277
Smeaton	1,0012583
Dulong und Petit	1,0012666.

Wir werden demnach zu einem günstigen Urtheil über

das von mir angewandte Mittel zur Messung der Ausdehnungen veranlaßt, denn durch dasselbe ist der Werth einer GröÙe, welche nur einen Einfluß zweiter Ordnung ausübt, innerhalb derjenigen Gränzen 1,00111 und 1,00127 versetzt worden, die wir bis jetzt als die wahrscheinlichsten zu betrachten haben.

Zur Ergänzung der unter (1), (2) und (3) genannten Constanten wird nun:

$$(4) \quad \begin{cases} \nu = 180,4736 \\ \nu' = 1,4527 \\ a = +0,00004235. \end{cases}$$

Berechnung der Dichtigkeit und der von der Temperatur abhängigen Dichtigkeitsveränderungen für eine Lösung von Chlornatrium, aus den oben unter A angegebenen Versuchen.

Vermöge der Gleichung I könnte man nun sogleich aus einer Reihe zu einander gehöriger und für irgend welche Flüssigkeit beobachteter Werthe von p und t , das Gewicht eines Kubikcentimeters derselben bei 0° oder die GröÙe π , so wie auch ihre thermische Dichtigkeitsänderung oder $\varpi(t)$ bestimmen: in sofern nur die zuletzt genannte Function der Temperatur, ihrer analytischen Form nach bekannt wäre. Freilich können wir bis jetzt dieser Forderung für *keine* Flüssigkeit genügen, das Fehlende jedoch dadurch ersetzen, daß wir innerhalb gewisser Gränzen einen parabolischen Ausdruck mit beliebig zu wählender Anzahl von Parametern für die fragliche Function annehmen. Die Gefahr einer solchen willkürlichen Voraussetzung wird beseitigt, wenn wir nur jedesmal die Fehler vor Augen legen, welche sie unseren Beobachtungen zuschreibt, denn durch die Beschaffenheit und innere Wahrscheinlichkeit dieser Fehler erhalten dann sowohl unsere theoretische Voraussetzung, als auch der empirische Theil der Arbeit die gehörige Würdigung.

Ich nehme demnach nun: das Gewicht eines Kubikcentimeters der untersuchten Lösung bei t° R. oder die GröÙe:

$$\pi.w(t) = (16^{56},52 + \delta)(1 + \alpha.t + \beta.t^2 + \gamma.t^3),$$

so wie:

$$\alpha = -0,1 \cdot 10^{-3} + \alpha'$$

$$\beta = -0,1 \cdot 10^{-5} + \beta'$$

$$\gamma = -0,25 \cdot 10^{-6} + \gamma'$$

$$\delta = +0,3 \cdot 10^{-3} + \delta'$$

und setze in die Gleichung I, aufser diesem Ausdruck, noch die unter (1), (2) und (4) angeführten Constanten, so wie, der obigen Bemerkung gemäß:

$$p' - \frac{f}{2981,4239} \text{ an die Stelle von } \frac{p}{2981,4239}.$$

Man erhält dann zur Rechnung:

$$\begin{aligned} \frac{f}{2981,4239} = & -\frac{603,3523}{2981,4239} + p'(1 - \mu.\pi') \\ & - t(0,42303 \cdot 10^{-4} - p'0,71 \cdot 10^{-6}) - \frac{\delta}{16,52} \\ & - \alpha(1 + a.t).t - \beta(1 + a.t)t^2 - \gamma(1 + a.t)t^3 \end{aligned}$$

oder indem man Zahlwerthe substituirt, und dabei die Werthe von p und t aus der mit A bezeichneten Beobachtungsreihe entnimmt, successive folgende Bedingungs-
gleichungen für α' , β' , γ' , δ' :

$$\begin{aligned} \frac{f}{2981,4239} = & +10^{-8} \quad 0,119 + 1,17995.\alpha' - 1,39232.\beta' \\ & + 1,643.\gamma' - 0,06053.\delta' \\ = & -10^{-8} \quad 1,637 + 0,49998.\alpha' - 0,24999.\beta' \\ & + 0,125.\gamma' - 0,06053.\delta' \\ = & +10^{-8} \quad 2,848 - 0,72002.\alpha' - 0,51841.\beta' \\ & - 0,373.\gamma' - 0,06053.\delta' \\ = & -10^{-8} \quad 0,355 - 1,39009.\alpha' - 1,93220.\beta' \\ & - 2,686.\gamma' - 0,06053.\delta' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{f}{2981,4293} &= -10^{-3} \quad 0,794 - 2,56029.\alpha' - 6,55433.\beta' \\
&\quad - 16,779.\gamma' - 0,06053.\delta' \\
&= -10^{-3} \quad 1,582 - 3,66058.\alpha' - 13,39780.\beta' \\
&\quad - 49,036.\gamma' - 0,06053.\delta' \\
&= -10^{-3} \quad 7,740 - 4,87100.\alpha' - 23,72270.\beta' \\
&\quad - 115,529.\gamma' - 0,06053.\delta' \\
&= -10^{-3} \quad 11,273 - 5,84194.\alpha' - 34,11390.\beta' \\
&\quad - 199,223.\gamma' - 0,06053.\delta' \\
&= -10^{-3} \quad 12,174 - 7,13200.\alpha' - 50,85111.\beta' \\
&\quad - 362,567.\gamma' - 0,06053.\delta' \\
&= -10^{-3} \quad 7,763 - 8,29260.\alpha' - 68,74500.\beta' \\
&\quad - 569,888.\gamma' - 0,06053.\delta' \\
&= -10^{-3} \quad 8,470 - 9,60400.\alpha' - 92,19800.\beta' \\
&\quad - 885,100.\gamma' - 0,06053.\delta' \\
&= -10^{-3} \quad 16,833 - 10,30450.\alpha' - 106,13000.\beta' \\
&\quad - 1093,200.\gamma' - 0,06053.\delta' \\
&= -10^{-3} \quad 15,090 - 11,22666.\alpha' - 125,94700.\beta' \\
&\quad - 1413,099.\gamma' - 0,06053.\delta' \\
&= -10^{-3} \quad 25,091 - 12,13590.\alpha' - 147,20700.\beta' \\
&\quad - 1785,625.\gamma' - 0,06053.\delta' \\
&= -10^{-3} \quad 30,892 - 14,85970.\alpha' - 220,6800.\beta' \\
&\quad - 3276,928.\gamma' - 0,06053.\delta' \\
\frac{f}{2981,4239} &= -10^{-3} \quad 28,623 - 18,76490.\alpha' - 351,83300.\beta' \\
&\quad - 6596,869.\gamma' - 0,06053.\delta'
\end{aligned}$$

Als Endgleichungen folgen aus diesen, wenn man $[f^2] = \text{Minimum}$ macht:

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{1}{A} \left[f \cdot \frac{df}{d\delta} \right] = +0,00010107 + 0,07328.\delta' \\
&\quad + \quad 6,63951.\alpha' + \quad 75,39220.\beta' \\
&\quad + \quad 990,631.\gamma'
\end{aligned}$$

$$0 = \frac{1}{A} \left[f \cdot \frac{df'}{d\alpha'} \right] = +0,01985208 + 6,63951 \cdot \delta' \\ + 1246,3119 \cdot \alpha' + 16375,0197 \cdot \beta' \\ + 239041,335 \cdot \gamma'$$

$$0 = \frac{1}{A} \left[f \cdot \frac{df'}{d\beta'} \right] = +0,26695850 + 75,39220 \cdot \delta' \\ + 16375,0197 \cdot \alpha' + 239041,335 \cdot \beta' \\ + 3750489,8 \cdot \gamma'$$

$$0 = \frac{1}{A} \left[f \cdot \frac{df'}{d\gamma'} \right] = +3,94159600 + 990,631 \cdot \delta' \\ + 239041,335 \cdot \alpha' + 3750489,8 \cdot \beta' \\ + 61929224,3 \cdot \gamma'.$$

Man erhält:

$$\delta' = +0,00003163, \quad \alpha' = -0,0000070046, \\ \beta' = -0,0000012955, \quad \gamma' = +0,00000004134.$$

oder das *Gewicht eines Kubikcentimet.* } = $16^{\text{er}}, 5203316$
der Lösung bei 0° Temperatur }
 und ihr *specifisches Gewicht bei 0° R.*, gegen destillir-
tes Wasser bei 0°:

$$= 1,026235 \{ 1 - 0,0001070046 \cdot t \\ - 0,0000022955 \cdot t^2 \\ - 0,00000020866 \cdot t^3 \}.$$

Diese Resultate ergeben sich respective mit folgen-
 den Gewichten:

$$\begin{aligned} \text{für } \delta : & \quad 0,03130 \cdot (2981,4239)^2 \\ - \alpha : & \quad 17,5754 \cdot (2981,4239)^2 \\ - \beta : & \quad 733,566 \cdot (2981,4239)^2 \\ - \gamma : & \quad 509012,5 \cdot (2981,4239)^2 \end{aligned}$$

und sie lassen in den Wägungen als Fehler:

Bei Temperatur. <i>t.</i>	Fehler der Wägung. <i>f.</i>
— 1°,18	— 0 ^{sr} ,022
— 0,50	— 0,067
+ 0,72	+ 0,093
+ 1,39	+ 0,015
+ 2,56	+ 0,035
+ 3,66	+ 0,066
+ 4,87	— 0,061
+ 5,84	— 0,120
+ 7,13	— 0,071
+ 8,29	+ 0,128
+ 9,60	+ 0,185
+ 10,30	— 0,021
+ 11,22	+ 0,088
+ 12,13	— 0,155
+ 14,85	— 0,171
+ 18,75	+ 0,078

Der wahrscheinlichste Fehler einer einzelnen Beobachtung wird nur $= 0^{sr},067$, so daß von dieser Seite durchaus kein Grund vorhanden ist, an der Zweckmäßigkeit der analytischen Form zu zweifeln, welche wir für die Ausdehnung des Salzwassers zwischen $-1^{\circ},5$ und $+19^{\circ}$ gültig vorausgesetzt haben. — Es wird ferner der *wahrscheinliche Fehler* eines mit dem Gewichte 1 aus meinen vorstehenden Beobachtungen abgeleiteten Elementes $= \sqrt{\frac{[f^2]}{12}} = 0,11587$, und mit den angeführten Gewichten:

<i>wahrscheinl. Fehler</i> von δ :	$\pm 0^{sr},000220$
- - - <i>des spec. Gew.</i> bei 0° :	$\pm 0,000014$
- - - von α :	$\pm 0,000009$
- - - von β :	$\pm 0,00000143$
- - - von γ :	$\pm 0,00000005$

Wir wenden uns nun zu dem eigentlichen Gegenstand unserer Untersuchung; der Frage: ob flüssige Kochsalzlösungen von der Dichtigkeit des Meerwassers bei

irgend einer Temperatur ein Maximum der Dichtigkeit besitzen. Diejenige auf welche sich vorstehende Resultate beziehen, hatte eine Dichtigkeit von 1,026235, bei 0° gegen destillirtes Wasser von 0°. Ihr spec. Gewicht war daher bei +14° R. gegen Wasser von +14° R. nur = 1,024800, während das Salzwassers im atlantischen Ocean, bei derselben Wahl für die Einheit der Dichtigkeit nur variirt zwischen den Gränzen:

bei 56° Breite 1,0255 Minimum der Beobacht.

- 20° - 1,0284 Maximum der Beobacht. 1).

Die hier untersuchte Flüssigkeit war also beträchtlich weniger concentrirt als das Meerwasser im Mittel, und namentlich als es unter dem Einflusse der Passatwinde gefunden wird. Wir würden daher, nach meinen früheren Erfahrungen (oben S. 73, und Annal. 86 S. 478), ein solches Meerwasser mit *überwiegender* Sicherheit als frei von jeder Ausdehnungsanomalie anzunehmen haben, wenn sogar schon die hier untersuchte Salzlösung keine solche besitzen sollte. Von diesem letzteren aber wollen wir uns nun vollständig überzeugen. Ein Körper, dessen Dichtigkeit allgemein durch $s^t = s(1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)$ ausgedrückt wird, kann nämlich ein Maximum der Dichtigkeit oder eine Ausdehnungsanomalie nur bei derjenigen Temperatur T besitzen, für welche $\frac{d.s^t}{d.T} = 0$, oder

mit anderen Worten: $T = \frac{-\beta \pm \sqrt{\beta^2 - 3\alpha\gamma}}{3\gamma}$ ist. Durch

Substitution der oben abgeleiteten Werthe für α , β , γ finden wir für die Temperatur, bei welcher die von uns untersuchte Lösung ein Maximum der Dichtigkeit erreicht: $T = -3^{\circ},67 \pm \sqrt{-157^{\circ},5}$, das heisst, eine imaginaire Zahl, oder den Beweis, dafs eine solche Temperatur gar

1) Nach Hrn. E. Lenz, *Beobachtungen auf der zweiten Reise des Capt. v. Kotzebue. Mém. de l'Acad. de St. Petersburg, VI Série Sc. math. T. I p. 301.*

nicht vorhanden ist. Dieses ist das *wahrscheinlichste Resultat*, welches aus meinen oben angeführten Beobachtungen gezogen werden kann. Die Nichtexistenz einer Ausdehnungsanomalie würde aber selbst dann noch eben so entschieden bewiesen seyn, wenn man die Constanten unseres Ausdruckes mit den *extremen Fehlern*, die wir ihnen zuschreiben können, belastet dächte. Die GröÙe unter dem Wurzelzeichen in dem oben angeführten Werthe von T wird nämlich dann noch keineswegs positiv, sondern respective zu: -143 , -135 , -129 und -103 , je nachdem man den GröÙen α , β oder γ , oder endlich allen dreien zugleich die extremen Werthe ihrer wahrscheinlichen Fehler jedesmal mit demjenigen Zeichen beilegt, welches zur Umwandlung der imaginären GröÙe in eine reelle geeignet ist. — Die Behauptungen, welche ich zu Anfang dieses Aufsatzes als Ergebniss meiner früheren Versuche über diesen Gegenstand aufstellte, sind also durch eine neue Reihe von Beobachtungen nur noch vollständiger bestätigt worden. Ich halte es aber dennoch nicht für überflüssig, den Einwürfen gegen dieselben noch ferner entgegenzustellen, daÙ auch ein Ausdruck, welchen Herr E. Lenz im Jahre 1829 für die Volumenänderungen einer Salzlösung vom mittleren specifischen Gewichte des Meerwassers ¹⁾ gefunden hat, die Nichtexistenz jeder Ausdehnungsanomalie bei dieser Flüssigkeit (so lange sie flüssig ist) auf das Entschiedenste beweist. Es ergibt sich nämlich nach, S. 292, der oben genannten Abhandlung dieses Physikers in dem oben erwähnten Sinne: $T = -0,66 \pm \sqrt{-363,4}$.

Die zunächst liegende theoretische Rechenschaft von dieser nunmehr wohl genugsam begründeten Thatsache bestände darin, daÙ wir Salzlösungen, wie die hier un-

1) D. h. 1,0270 bei $+14^{\circ}$ R. gegen destillirtes Wasser von derselben Temperatur, und daher um 0,0022 dichter als die von mir unterachte, unter Voraussetzung derselben Einheit.

tersuchten, zusammengesetzt dächten 1) *aus Wasser*, welches sich bei gewissen Temperaturgraden durch zunehmende Wärme theils schwach, theils sogar negativ ausdehnt, und 2) *aus anderen, nur positiv und beträchtlich stärker ausdehnensamen Theilen*. Wollte man z. B. die letzteren unter sich gleichartig, und namentlich als eine *concentrirte* Kochsalzlösung betrachten, so wäre es leicht der Ausdehnung *dieser* Lösung einen solchen Werth beizulegen, daß dadurch der positive Werth des *ersten* Dichtigkeitscoëfficienten für das Wasser oder die Gröfse $+0,000072$ umgewandelt werde in den negativen des *ersten* Coëfficienten für die Dichtigkeit unserer diluirten Flüssigkeit oder in $-0,000107$. Es fragt sich dann nur, ob die hierzu nöthige Annahme über die thermische Ausdehnbarkeit der *concentrirten Lösung* mit anderen etwa vorhandenen Daten übereinstimmt. — Die Dichtigkeit der *concentrirten Lösung* aus 73 Gewichtstheilen Wasser und 27 Kochsalz ist zu 1,207 beobachtet worden. Die von uns untersuchte Flüssigkeit von 1,026 spec. Gewicht bei 0° gegen Wasser von 0° , enthielt 3,22 Gewichtstheile Kochsalz gegen 96,78 Wasser, und wir haben sie demnach zu betrachten als aus 88,078 Gewichtstheilen *Wasser* und 11,922 *concentrirter Lösung* zusammengesetzt. Mit dieser Annahme kann zunächst das bei 0° beobachtete spec. Gewicht unserer Flüssigkeit nur dadurch vereinigt werden, daß wir annehmen, das Volumen ihrer Bestandtheile verringere sich beim Zusammentreten derselben durch gegenseitige Durchdringung um 0,005 des Ganzen! — Befänden sich aber dann, nachdem dieses geschehen ist, und bei Temperaturen, die dem Nullpunkt nahe sind, diese Bestandtheile in dem Gemenge indifferent neben einander, d. h. so daß die thermische Ausdehnung eines jeden gesondert wirkte, und bezeichnete man respective mit α , β und x die *ersten* Dichtigkeitscoëfficienten für *Wasser*, für unsere *gemengte Flüssigkeit* und für die *concentrirte Lösung*, so hätte

man, wie leicht zu sehen: $x = \frac{97,47 \cdot \beta - 88,08 \cdot \alpha}{9,88}$. Durch

Substitution der beobachteten Zahlwerthe erhalten wir: $x = -0,00168$, d. h. wir müssen der *concentrirten Lö-*

sung eine Ausdehnung um $\frac{17}{10000}$ für jeden, dem Null-

punkt nahe gelegenen Réaumur'schen Grad beilegen. Dieser Werth ist schon deswegen unwahrscheinlich, weil er fast doppelt so groß ist als der entsprechende für den *Alkohol*, welcher doch einen weit niedrigeren Kochpunkt besitzt: er ist aber auch *direct* widerlegt, denn Gilpins hat die Ausdehnung der *concentrirten Chlornatriumlösung* zu 0,000625 für jeden Réaum. Grad, d. h. fast nur $\frac{1}{4}$ so stark gefunden, als wir sie annehmen müßten. So zeigt sich denn, daß die beobachtete Verschwindung des Dichtigkeitsmaximums durch Beimischung von Chlornatrium sich durchaus nicht auf diejenige einfachste atomistische Vorstellung, welche wir so eben versucht haben, zurückführen läßt. Vielmehr sehen wir hier wiederum, daß die thermische Ausdehnbarkeit der *Bestandtheile* eines Körpers, nach ihrer Vereinigung, durchaus geändert ist, selbst in denjenigen Fällen, wo wir geneigt sind, diesen Körper nur als eine Auflösung, d. h. ein inniges Gemenge, nicht aber als eine chemische Verbindung zu betrachten. Es versteht sich übrigens, daß ich dieses Resultat nicht als etwas unerwartetes anführe ¹⁾, sondern nur, damit Andere nicht erst nöthig haben, es auch aus den vorstehenden Beobachtungen abzuleiten. Wir können vielmehr nur dann erst hoffen, den Grund für die *Verschwindung* des Dichtig-

- 1) Aehnliche Erfahrungen sind vielmehr in großer Zahl vorhanden, und es sind z. B. Zusammensetzungen aus Zinn, Blei und Wismuth, theils ungleich stärker ausdehnbar als jedes mechanische Aggregat aus denselben Bestandtheilen, theils besitzen sie Dichtigkeitsmaxima oder Ausdehnungsanomalien bei Temperaturen, bei denen jenes Aggregat durchaus Nichts ähnliches zeigt.

keitsmaximums zu erkennen, wenn wir über die *Entstehung* desselben beim Wasser oder bei anderen Körpern einige wesentliche Rechenschaft besitzen werden, d. h. bei einem Zustande unserer Kenntnisse von den Cohäsionskräften, welcher von dem jetzigen durchaus verschieden seyn wird.

Ich will nun schliesslich, und zur Vermeidung von Mißverständnissen, die Veränderungen erwähnen, welche eine kochsalzhaltige Flüssigkeit durch Erkaltung *unter ihren Gefrierpunkt* erleidet. Die Dichtigkeits- oder Ausdehnungs-Coëfficienten, welche man für den flüssigen Zustand ermittelt hat, dürfen jenseits der so eben genannten Gränze nicht angewendet werden, weil dort eine *discontinuïrliche* Aenderung in den Ursachen erfolgt, welche auf das Volumen wirken. Wir wissen nämlich durch Versuche im Großen und im Kleinen, daß sich die diluirten Kochsalzlösungen bei ihren respectiven Gefrierpunkten plötzlich in *reines Eis* und in einen noch flüssig bleibenden Theil zu zersetzen anfangen. Die Frage nach der Dichtigkeit hat daher für alle unterhalb dieses Punktes gelegene Temperaturen zwei, oder richtiger drei verschiedene Bedeutungen, je nachdem sie sich

- 1) auf den flüssig gebliebenen Theil,
- 2) auf das gebildete Eis, oder
- 3) so wie früher auf das Gemenge aus beiden genannten Theilen bezieht.

Es leidet nun zunächst keinen Zweifel, daß der unter 1) genannte flüssig gebliebene Theil durch Sinken der Temperatur unter den Gefrierpunkt stets und ohne Ausnahme dichter wird, und zwar auf ungleich schnellere Weise als für gleiche Temperaturänderungen oberhalb des Gefrierpunktes. Es vereinigen sich nämlich nunmehr zwei Ursachen der Verdichtung: die gewöhnliche Zusammenziehung durch Erkaltung, mit der Concentration durch Ausscheidung von gefrierendem Wasser. Ich habe unter solchen Umständen den flüssig gebliebenen Theil ei-

ner

ner Lösung von 1,027 Dichtigkeit, bei einer nicht bemerkbar von $-2^{\circ},22$ oder ihrem Gefrierpunkte unterschiedenen Temperatur, bis auf 1,0309 an spec. Gewichte zunehmen sehen. Sie würde aber, wenn man unter Fortschreiten des Gefrierens weiter beobachtet hätte, endlich eine Dichtigkeit von 1,207, d. h. die einer *concentrirten* Chlornatrium-Lösung angenommen haben. — Nur *dieses* Resultat ist für die Anwendung auf den Gleichgewichtszustand der Meere von Interesse. Die Concentration durch den Frost kann freilich in offenen Meeren nie so weit fortschreiten, wie in abgeschlossenen Gefäßen, weil in jenen stets Flüssiges im ursprünglichen Zustande von den Seiten hinzutritt. Dieses wirkt dann durch Abgabe seiner latenten Wärme und durch Zuführung von neuem Wasser, und erlaubt daher weder dafs die Temperatur beträchtlich unter den ursprünglichen Gefrierpunkt sinke, noch auch, dafs die Dichtigkeit den diesem Punkte entsprechenden Werth so stark überschreite, wie es in abgeschlossenen Gefäßen geschieht. Dennoch ist es ausgemacht, dafs da, wo sich Eisberge *bilden*, das angränzende Meerwasser niemals specifisch leichter, sondern höchstens eben so leicht seyn könne, wie dasjenige, welches genau bis auf seinen Gefrierpunkt erkaltet ist. Auch in diesem Falle wird daher *stabiles* Gleichgewicht niemals mit *Zunahme der Wärme von der Oberfläche gegen den Boden* zusammen bestehen können.

Das abgeschiedene Eis besitzt eine Dichtigkeit von 0,932 gegen reines Wasser bei 0° , oder von 0,9063 gegen Meerwasser von der mittleren Dichtigkeit bei 0° Temperatur. — Was aber endlich die Frage nach der Dichtigkeit des Gemenges aus dem entstandenen Festen und Flüssigen betrifft, so hat diese, in Bezug auf das Meer, weder Anwendung noch sogar irgend einen Sinn. Eben so einleuchtend ist es aber, dafs in abgeschlossenen Gefäßen der Werth dieser Dichtigkeit bei Tempe-

raturen unter dem Gefrierpunkt stets *kleiner* ausfällt als bei dem Gefrierpunkte selbst. In *diesem*, aber auch *nur* in diesem Sinne besitzen daher Kochsalzlösungen ein Maximum der Dichtigkeit, welches sie in dem Augenblicke wo sie eben anfangen sich zu zersetzen erreichen. Erkalte man sie fernerhin, so nimmt die Dichtigkeit des Gemenges aus Festem und Flüssigem ab, bis daß bei -8° R. *alle*s freie Wasser gefroren, und nur Eis und *concentrirte* Chlornatriumlösung zurückgeblieben ist. So wird z. B. diejenige Flüssigkeit, deren Ausdehnung ich hier untersucht habe, folgende Dichtigkeiten und Volumina besitzen:

Temperatur	Dichtigkeit	Volumen	
0° R.	1,0262	1,0000	der ganzen flüssigen Lösung
-8 -	0,9590	1,0698	des Gemenges aus Eis und Flüssigem

wenn man von 0° bis -8° die Zusammenziehung der *concentrirten* Lösung nach Gilpins Versuchen, die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren aber, so wie ich sie oben angesetzt habe, annimmt.

Ich hatte das Vorstehende bereits geschrieben, als ich Hrn. Despretz's ebenfalls in diesem Hefte enthaltenen Aufsatz erhielt. Ich sehe nun, daß dieser Physiker *nur* deshalb seine Arbeiten mit meinen früheren im Widerspruche geglaubt hat, weil er ein gefrierendes Gemenge aus Eis und flüssiger Kochsalzlösung specifisch leichter fand, als die Flüssigkeit, aus welcher dasselbe entstanden war. Er hat daher nur übersehen, daß ich dieser Thatsache in meinem früheren Aufsatze keineswegs widersprochen, sie vielmehr für sehr wahrscheinlich erklärt hatte. Eine weitere Verfolgung des-

selben schien mir aber damals nicht rathsam, weil sie für die Physik des Meeres durchaus ohne Interesse ist.

VI. *Harris's elektrische Versuche in verdünnter Luft.*

Diese Versuche finden sich in einer weitläufigen, in den *Phil. transact.* f. 1834 befindlichen Abhandlung zerstreut. Dürfte auch bemerkt werden, daß schon Boyle in verdünnter Luft den Bernstein noch anziehend fand, Dessaignes in derselben ein Elektrometer Stunden lang seine Divergenz behalten sah, Davy im luftleeren Raum Abstossung zweier Platindrähte durch Elektricität hervorbrachte, so sind doch diese früheren Versuche so wenig beachtet worden, daß es nicht überflüssig erscheinen kann, mit neuen Belegen das Gewicht der alten zu verstärken ¹⁾.

Harris untersuchte zuvörderst den Einfluß der Dichtigkeit und Temperatur der Luft auf die Schlagweite der angehäuften Elektricität.

In die Campane einer Luftpumpe wurden durch Lederbüchsen zwei Drähte mit Kugeln geführt, welche

1) Obige Zeilen verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Riefs, der durch eine sorgfältige Wiederholung dieser Harris'schen Versuche sich und Andere vollkommen von deren Richtigkeit überzeugt hat. Die Entschiedenheit, mit welcher durch diese Versuche ein für die Statik der Elektricität sehr wesentlicher, auf das Ansehen großer Autoritäten bisher ganz allgemein angenommener Irrthum, wenn auch nicht zum ersten Mal, widerlegt wird, veranlaßte mich, denselben um diese Mittheilung zu ersuchen.

in meßbare Entfernung von einander gestellt werden konnten. Die freien Enden der Drähte gingen zu den Belegungen einer mit einem bestimmten Quantum Elektrizität geladenen Leidner Flasche; es wurde bei vollem Luftdrucke die Schlagweite dieser Elektrizität, d. h. die größte Entfernung der Kugeln gemessen, bei welcher die Entladung noch stattfand. Nachdem die Luft in der Campane verdünnt worden, fand sich die Schlagweite in gleichem Maasse mit der Verdünnung vermehrt, so daß z. B. in Luft von nur der halben Dichtigkeit die Elektrizität einen doppelt so großen Zwischenraum übersprang, wie früher. — Die Campane wurde nun mit einem Glasballon vertauscht, in dem sich, außer den beiden Kugeln, ein kleines Thermometer befand; derselbe wurde mit einer weiten metallenen Hülle bedeckt, an deren Seite unter eine trichterförmige Erweiterung eine starke Spirituslampe gestellt werden konnte, welche die Luft um den Ballon und dadurch auch die in demselben befindliche erhitze. War der Ballon verschlossen worden, so wurde der Raum zwischen den Kugeln von demselben Quantum Elektrizität übersprungen, die Temperatur der Luft mochte 10° C. oder 148° betragen; blieb der Ballon hingegen offen, so war die hierzu erforderliche Elektrizitätsmenge in der heißen Luft viel geringer, als in der kalten. Wurde der Ballon bei 148° abgesperrt und zur früheren Temperatur abgekühlt, so blieb dasselbe geringe Quantum Elektrizität zur Entladung hinreichend.

Da die Spannung der Luft im verschlossenen Ballon bei 148° um die Hälfte größer war als bei 10° , so erscheint hiernach die Schlagweite der Elektrizität unabhängig von der Temperatur wie von dem *Drucke* der Luft, und nur abhängig von der *Dichtigkeit* der Luft.

Es wurden ferner folgende Versuche angestellt:

Eine Campana mit Metalldeckel, dem innerhalb ein Glasstab oder ein dünner Draht nahe gestellt worden, wurde exantlirt; sogleich floss die dem Deckel mitgetheilte Elektrizität leuchtend über den Stab oder Draht.

Ein dünner Draht in der Campana konnte leicht mittelst einer Batterie von 5 Quadratfuß Belegung geschmolzen werden; nachdem die Luft verdünnt worden, gelang dieß nicht, selbst als eine Batterie von 25 Quadratfuß Belegung angewendet wurde. Im letzten Falle floss nämlich der größte Theil der Elektrizität leuchtend über den Draht, statt durch denselben.

Ein Draht mit einer Kugel ging luftdicht in eine Campana hinab, und stand außerhalb mit einem Elektroskope in Verbindung, das bis zur Divergenz von 40° elektrisirt wurde; Verdünnung der Luft in der Campana bis $\frac{1}{80}$ ihrer früheren Dichtigkeit verminderte die Divergenz nicht.

Der obere Theil eines Goldblattelektrometers wurde auf einen kleinen Glasballon luftdicht aufgesetzt, so daß die Blättchen in dem Ballon standen. Elektrisirt unter die Campana gestellt, behielt das Elektrometer seine Divergenz, als die Luft nur $\frac{1}{70}$ ihrer früheren Dichtigkeit besaß. — Dieß geschah gleichfalls, als das Elektrometer ohne Glashülle unter der Campana stand. Dr. Turner wiederholte den letzterwähnten Versuch mit gleichem Erfolge, obgleich er die Luft bis zu $\frac{1}{800}$ ihrer früheren Dichtigkeit verdünnte. Harris folgert aus diesen Versuchen, daß ein elektrisirter Leiter in verdünnter Luft nur dann Elektrizität verliert, wenn ein anderer nicht isolirter Körper in seiner Schlagweite steht, welche durch die Dichtigkeit der Elektrizität sowohl, wie durch die *Dichtigkeit* der Luft bestimmt wird. Zum Gelingen elektrischer Versuche würde also im luftvollen und im luftverdünnten Raum dieselbe Bedingung gelten, hinreichende Entfernung neutraler Leiter; nur

dafs im letzten Falle diese Entfernung viel gröfser seyn wird, als im ersten.

Einige der angeführten Versuche sind hier vor Kurzem wiederholt worden.

Ein Glasballon von 3" Durchmesser, auf die angegebene Weise zu einem Goldblattelektrometer zugerichtet, wurde auf den Glasteller einer Luftpumpe unter eine mit Glas gedeckte Campana gestellt. Die Kugel des Elektrometers, $4\frac{1}{2}''$ im Durchmesser, stand 1" von der Decke der Campana entfernt und 7" über der metallenen Saugröhre der Pumpe. Die Goldblättchen erhielten eine Divergenz von $5\frac{1}{2}''$, die bei vollem Luftdruck nach 55 Minuten auf $4''$ gesunken war. Die Glocke wurde hierauf bis auf $4''$ Druck evacuirt; die Divergenz des Elektrometers, zu Anfange $5\frac{1}{2}''$, fand sich nach 1 Stunde 8 Minuten noch $5''$. — Die Glocke wurde mit einer kleinen Messingplatte gedeckt, die nach aufsen mit einem Elektrometer verbunden war, und von der nach innen ein Draht mit einer Kugel von $4\frac{1}{2}''$ Diameter ging, welche 7" 5" über der Saugröhre stand. Die innere Belegung einer stark geladenen Leidner Flasche, nach Exantlirung der Glocke auf 3", mit der Metallplatte in Verbindung gesetzt, erhielt das Elektrometer 11 Minuten lang in constanter Divergenz, und hatte darnach nur wenig von ihrer Ladung verloren. Als aber der innere Draht so weit verlängert worden, dafs die Kugel nur 4" über der Saugröhre stand, ging bei Anlegung der zu gleichem Grade, wie früher, geladenen Flasche, Elektrizität mit bläulichem Lichte durch die Campana; das Elektrometer divergirte zwar, aber die Flasche hatte den grössten Theil ihrer Ladung verloren. Bei vollem Luftdrucke war die letzte Entfernung der Kugel von der Saugröhre noch vollkommen hinreichend, den Uebergang der Elektrizität zu verhindern.

VI. *Ueber die Oerter der Maxima und Minima des gebeugten Lichtes nach den Fresnel'schen Beobachtungen; vom Director K. W. Knochenhauer in Meiningen.*

Während in neuerer Zeit die Beugungserscheinungen in parallelen Lichtstrahlen vollständig untersucht und auf bestimmte Formeln gebracht sind, besitzen wir zu dem für die Analyse schwierigeren Fall, wo der Effect der von einem beliebigen Punkte ausgehenden Lichtstrahlen beim Zusammentreffen in einem neuen beliebigen Punkte gesucht wird, nur die Reihe der von Fresnel angestellten Beobachtungen, und dazu seine zwar trefflichen Berechnungen, die aber nicht einmal die entworfenen Tafeln der Maxima und Minima von einem bestimmten, leicht übersehbaren Gesetze herleiten. Da aber erst dadurch die angestellten Beobachtungen für viele nutzbar werden, so scheint es der Mühe werth, die einfache Formel zur Berechnung der fraglichen Oerter zu entwickeln; ich werde mich hierbei, um schneller fortzukommen, der von Fresnel eingeführten Bezeichnungen und seiner Grundformel bedienen, indem ich auf seine Abhandlung in diesen Annalen, Bd. XXX (Ergänz. St. 1) verweise.

Wenn das Licht an der Kante eines dunkeln Schirmes vorbeigeht, ist die Intensität des gebeugten Lichtes:

$$I = \left(\int A dz \cos 2\pi \frac{(a+b)z^2}{2ab\lambda} \right)^2 + \left(\int A dz \sin 2\pi \frac{(a+b)z^2}{2ab\lambda} \right)^2,$$

von $z=0$ bis $z=z_1$, und von $z=0$ bis $z=\infty$. Führen wir statt ∞ lieber die unendliche Gröfse Z ein, und dividiren die Integrale durch $z_1 + Z$, um die Intensität des gebeugten Lichtes, welche in der Formel durch das eingeführte Element dz die Lichtlinie $z_1 + Z$ enthält, wieder allein von der ursprünglichen Intensität A^2 abhängig zu machen (wie auch dasselbe Schwerd bei seinen Berechnungen gethan hat), so ist:

$$I = \left(\frac{\int A dz \cos 2\pi \frac{(a+b)z^2}{2ab\lambda}}{z_1 + Z} \right)^2 + \left(\frac{\int A dz \sin 2\pi \frac{(a+b)z^2}{2ab\lambda}}{z_1 + Z} \right)^2.$$

Es sey, der Bequemlichkeit wegen, $\frac{a+b}{2ab\lambda} = L$ und statt z_1 stehe nur z , so ist für den ersten Theil des Integrals von $z=0$ bis $z=z$:

$$\begin{aligned} & \int dz \cos 2\pi L z^2 \\ &= z \cos 2\pi L z^2 + \frac{4\pi L z^3}{1.3} \sin 2\pi L z^2 \\ & \quad - \frac{(4\pi L)^2 z^5}{1.3.5} \cos 2\pi L z^2 + \frac{(4\pi L)^3 z^7}{1.3.5.7} \sin 2\pi L z^2 + \dots \\ &= \left(z - \frac{(4\pi L)^2 z^5}{1.3.5} + \frac{(4\pi L)^4 z^9}{1.3.5.7.9} - \dots \right) \cos 2\pi L z^2 \\ & \quad + \left(\frac{4\pi L z^3}{1.3} - \frac{(4\pi L)^3 z^7}{1.3.5.7} + \frac{(4\pi L)^5 z^{11}}{1.3.5.7.9.11} - \dots \right) \sin 2\pi L z^2 \\ &= M \cos 2\pi L z^2 + N \sin 2\pi L z^2, \end{aligned}$$

wenn M und N die vorstehenden Reihen bedeuten.

Eben so ist:

$$\int dz \sin 2\pi L z^2 = M \sin 2\pi L z^2 - N \cos 2\pi L z^2.$$

Der zweite Theil des Integrals muß aus dem bekannten Effect des durch keinen Schirm im Fortgange behinderten Lichtes geschlossen werden; da dieser $= A^2$ ist, so wird aus der Formel, nach beiden Seiten bis Z integriert:

$$I = \left\{ \frac{\int A dz \cos 2\pi L z^2}{Z+Z} \right\}^2 + \left\{ \frac{\int A dz \sin 2\pi L z^2}{Z+Z} \right\}^2 \\ = \left\{ \frac{AZ(\pm\sqrt{\frac{1}{2}} \pm \sqrt{\frac{1}{2}})}{Z+Z} \right\}^2 + \left\{ \frac{AZ(\mp\sqrt{\frac{1}{2}} \mp \sqrt{\frac{1}{2}})}{Z+Z} \right\}^2 = A^2.$$

Das Doppelzeichen vor $\sqrt{\frac{1}{2}}$ habe ich eingeführt, weil ich nicht entscheiden mag, welches gerade zu wählen ist; nur so viel steht fest, daß beide Integrale verschiedene Zeichen haben müssen. Wenn Fresnel dagegen als Resultat $\frac{1}{2}$ setzt, so übersieht er, daß die Herleitung der Formel von einem immer sehr beschränkten Werthe von z ausgeht, also auch auf gewöhnliche Weise bis $z = \infty$ nicht integrirt werden darf. Beide Integrale zusammengesetzt, geben:

$$I = A^2 \left\{ \frac{M \cos 2\pi L z^2 + N \sin 2\pi L z^2 \pm Z\sqrt{\frac{1}{2}}}{z+Z} \right\}^2 \\ + A^2 \left\{ \frac{M \sin 2\pi L z^2 - N \cos 2\pi L z^2 \mp Z\sqrt{\frac{1}{2}}}{z+Z} \right\}^2 \\ = A^2 \left\{ \frac{M^2 + N^2 \pm 2MZ\sqrt{\frac{1}{2}} \cos 2\pi L z^2 \pm 2NZ\sqrt{\frac{1}{2}} \sin 2\pi L z^2 \mp 2MZ\sqrt{\frac{1}{2}} \sin 2\pi L z^2 \pm 2NZ\sqrt{\frac{1}{2}} \cos 2\pi L z^2 + Z^2}{(z+Z)^2} \right\}$$

Die Maxima oder Minima werden bestimmt durch:

$$dI=0 = \left\{ M \frac{dM}{dz} + N \frac{dN}{dz} \pm \frac{dM}{dz} Z\sqrt{\frac{1}{2}} \cos 2\pi L z^2 \mp MZ \cdot 4\pi L z \sqrt{\frac{1}{2}} \sin 2\pi L z^2 \pm \frac{dN}{dz} Z\sqrt{\frac{1}{2}} \sin 2\pi L z^2 \pm NZ \cdot 4\pi L z \sqrt{\frac{1}{2}} \cos 2\pi L z^2 \mp \frac{dM}{dz} Z\sqrt{\frac{1}{2}} \sin 2\pi L z^2 \mp Mz 4\pi L z \sqrt{\frac{1}{2}} \cos 2\pi L z^2 \pm \frac{dN}{dz} Z\sqrt{\frac{1}{2}} \cos 2\pi L z^2 \mp NZ 4\pi L z \sqrt{\frac{1}{2}} \sin 2\pi L z^2 \right\} (z+Z) - M^2 - N^2$$

$$\mp 2MZ\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2 \mp 2NZ\sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2 \\ \pm 2MZ\sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2 \mp 2NZ\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2 - Z^2.$$

Es ist aber:

$$\frac{dM}{dz} = 1 - 4\pi LzN, \quad \frac{dN}{dz} = 4\pi LzM \text{ und } M\frac{dM}{dz} = N\frac{dN}{dz} = M,$$

somit wird:

$$0 = \{ M \pm Z\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2 \mp Z\sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2 \} (z+Z) - M^2 - N^2 \\ \mp 2MZ\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2 \mp 2NZ\sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2 \\ \pm 2MZ\sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2 \mp 2NZ\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2 - Z^2.$$

Dieser Gleichung geschieht Genüge, wenn:

$$0 = MZ + MZ - M^2 \mp 2MZ\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2 \\ \pm 2MZ\sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2 \\ \text{oder } M = z + Z \mp 2Z\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2 \pm 2Z\sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2; \\ 0 = -N^2 \pm 2NZ\sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2 \mp 2NZ\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2; \\ \text{oder } N = \mp 2Z\sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2 \mp 2Z\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2; \\ 0 = \{ \pm Z\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2 \mp Z\sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2 \} (z+Z) - Z^2; \\ \text{oder } \pm\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2 \mp \sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2 = \frac{Z}{z+Z}.$$

Die beiden ersten Gleichungen passen zu einander, da auch in ihnen $\frac{dM}{dz} = 1 - 4\pi LzN$ ist. Die dritte Gleichung:

$$\pm\sqrt{\frac{1}{2}}\cos 2\pi Lz^2 \mp \sqrt{\frac{1}{2}}\sin 2\pi Lz^2 = \frac{Z}{z+Z} = 1,$$

so lange als z gegen Z sehr klein bleibt, giebt für die Oerter der Maxima oder Minima die Stellen, wo:

$$\cos 2\pi Lz^2 = \pm\sqrt{\frac{1}{2}} \text{ und } \sin 2\pi Lz^2 = \mp\sqrt{\frac{1}{2}},$$

wo also $Lz^2 = \frac{(a+b)z^2}{2ab\lambda} = 0,375 = 1,375 = 2,375$ etc.

oder $= 0,875 = 1,875 = 2,875 =$ etc. ist. Nach den Beobachtungen entspricht die erste Reihe den Maximis, die zweite den Minimis. Werden die Abstände derselben

von der Schattenkante aus gemessen, so sind sie $= \frac{(a+b)z}{a}$;

also finden wir: die Abstände der Maxima

$$= \sqrt{0,375} \sqrt{\frac{2(a+b)b\lambda}{a}} = \sqrt{1,375} \sqrt{\frac{2(a+b)b\lambda}{a}}$$

= etc., und: der Minima

$$= \sqrt{0,875} \sqrt{\frac{2(a+b)b\lambda}{a}} = \sqrt{1,875} \sqrt{\frac{2(a+b)b\lambda}{a}}$$

= etc.

Fresnel bestimmt dieselben Abstände aus der Formel:

$$x = n \sqrt{\frac{\frac{1}{2}(a+b)b\lambda}{a}}, \text{ worin } n \text{ die in seiner Tafel ent-}$$

haltenen Werthe vertritt; hienach entsprechen den Werthen von n die Werthe von $2\sqrt{0,375}$, $2\sqrt{1,375}$ etc. und $2\sqrt{0,875}$, $2\sqrt{1,875}$ etc. Die folgende Tafel dient zur leichteren Vergleichung:

	nach Fresnel.
Maximum 1. $2\sqrt{0,375} = 1,224745$	1,2172
Minimum 1. $2\sqrt{0,875} = 1,870829$	1,8726
Maximum 2. $2\sqrt{1,375} = 2,345208$	2,3449
Minimum 2. $2\sqrt{1,875} = 2,738612$	2,7392
Maximum 3. $2\sqrt{2,375} = 3,082207$	3,0820
Minimum 3. $2\sqrt{2,875} = 3,391166$	3,3913
Maximum 4. $2\sqrt{3,375} = 3,674235$	3,6742
Minimum 4. $2\sqrt{3,875} = 3,937004$	3,9372
Maximum 5. $2\sqrt{4,375} = 4,183300$	4,1832
Minimum 5. $2\sqrt{4,875} = 4,415980$	4,4160
Maximum 6. $2\sqrt{5,375} = 4,636819$	4,6369
Minimum 6. $2\sqrt{5,875} = 4,847680$	4,8479
Maximum 7. $2\sqrt{6,375} = 5,049752$	5,0500
Minimum 7. $2\sqrt{6,875} = 5,244044$	5,2442

Die Uebereinstimmung ist augenscheinlich, nur beim ersten Maximum und Minimum mußte das von Fresnel

angewandte Verfahren der Berechnung ein etwas ungenaues Resultat ergeben.

Gehen die Lichtstrahlen durch eine enge Spalte, und suchen wir zuerst die Oerter der Maxima und Minima im Schatten des Schirmes, so ergibt sich die Intensität des gebeugten Lichtes aus:

$$I = \left(\frac{\int A dz \cos 2\pi L z^2}{z - \varrho} \right)^2 + \left(\frac{\int A dz \sin 2\pi L z^2}{z - \varrho} \right)^2, \\ \text{von } z = \varrho \text{ bis } z = z.$$

Wenden wir auch hier beim Integriren das obige Verfahren an, so folgt:

$$I = \left(\frac{M \cos 2\pi L z^2 + N \sin 2\pi L z^2 - O \cos 2\pi L \varrho^2 - P \sin 2\pi L \varrho^2}{z - \varrho} \right)^2 \\ + \left(\frac{M \sin 2\pi L z^2 - N \cos 2\pi L z^2 - O \sin 2\pi L \varrho^2 + P \cos 2\pi L \varrho^2}{z - \varrho} \right)^2$$

worin O und P ähnliche Reihen wie M und N nur mit Umwandlung von z in ϱ vertreten. Nach Auflösung der Quadrate und da überdiess $dz = d\varrho$ ist, erhalten wir:

$$dI = 0 = M \frac{dM}{dz} + N \frac{dN}{dz} + O \frac{dO}{d\varrho} + P \frac{dP}{d\varrho} \\ - \left(O \frac{dM}{dz} + M \frac{dO}{d\varrho} \right) \cos 2\pi L (z^2 - \varrho^2) \\ + M O 4\pi L (z - \varrho) \sin 2\pi L (z^2 - \varrho^2) \\ - \left(P \frac{dM}{dz} + M \frac{dP}{d\varrho} \right) \sin 2\pi L (z^2 - \varrho^2) \\ + M P 4\pi L (z - \varrho) \cos 2\pi L (z^2 - \varrho^2) \\ - \left(O \frac{dN}{dz} + N \frac{dO}{d\varrho} \right) \sin 2\pi L (z^2 - \varrho^2) \\ - N O 4\pi L (z - \varrho) \cos 2\pi L (z^2 - \varrho^2) \\ - \left(P \frac{dN}{dz} + N \frac{dP}{d\varrho} \right) \cos 2\pi L (z^2 - \varrho^2) \\ + N P 4\pi L (z - \varrho) \sin 2\pi L (z^2 - \varrho^2) \\ = M + O - M \cos 2\pi L (z^2 - \varrho^2) - O \cos 2\pi L (z^2 - \varrho^2) \\ - N \sin 2\pi L (z^2 - \varrho^2) + P \sin 2\pi L (z^2 - \varrho^2).$$

Dieser Gleichung kann nur Genüge geschehen, wenn

$\cos 2\pi L(z^2 - \varrho^2) = 1$ und $\sin 2\pi L(z^2 - \varrho^2) = 0$ ist. Nach den Beobachtungen werden aber hierdurch die Minima bestimmt; also ist für sie

$$L(z^2 - \varrho^2) = \frac{a+b}{2ab\lambda}(z^2 - \varrho^2) = 1 = 2 = 3 \text{ etc.}$$

Fresnel hat die Abstände von der Projection der Mitte der Oeffnung $z - \varrho = c$ gemessen; diese sind:

$$\frac{(a+b)(\varrho + \frac{1}{2}c)}{a} = 1 \quad \frac{b\lambda}{c} = 2 \quad \frac{b\lambda}{c} = 3 \quad \frac{b\lambda}{c} = \text{etc.},$$

da $\frac{a+b}{2ab\lambda}(z^2 - \varrho^2) = \frac{a+b}{ab\lambda} \cdot c(\varrho + \frac{1}{2}c)$ ist.

Es gehören hierher von Fresnel's Beobachtungen folgende Fälle:

Beob. 1. $a = 2^m,010$; $b = 0^m,617$; $c = 0^m,50$; $\frac{b\lambda}{c} = 0,787292$.

	Beob.	Fresnel.	Nach der Formel.
1	Minimum $0^m,77$	0,79	0,7873
2	Minimum $1^m,58$	1,58	1,5746

Beob. 2. $a = 2^m,010$; $b = 1^m,503$; $c = 1^m,00$; $\frac{b\lambda}{c} = 0,958914$.

1	Minimum $0^m,86$	0,97	0,9589
2	Minimum $1^m,88$	1,92	1,9178

Beob. 3. $a = 2^m,010$; $b = 0^m,401$; $c = 1^m,00$; $\frac{b\lambda}{c} = 0,255838$.

2	Minimum $0^m,48$	0,51	0,5117
3	Minimum $0^m,76$	0,77	0,7675
4	Minimum $1^m,01$	1,02	1,0233
5	Minimum $1^m,28$	1,28	1,2792

Beob. 4. $a = 3^m,008$; $b = 1^m,236$; $c = 2^m,00$; $\frac{b\lambda}{c} = 0,394284$.

3	Minimum $1^m,11$	1,18	1,1828
4	Minimum $1^m,53$	1,59	1,5771
5	Minimum $1^m,96$	1,96	1,9714

Man sieht, daß die von mir berechneten Werthe fast überall dieselben Abweichungen von den Beobachtungen zeigen, als die von Fresnel gegebenen. Der Grund ist wohl zum Theil darin zu suchen, daß in der Formel die kleine Größe c als Divisor steht.

Auch in den Fällen, wo der Effect in der Oeffnung der Spalte selbst oder bei einem in die Lichtstrahlen eingesetzten schmalen Körper bestimmt werden soll, bleibt der Gang und das Resultat der Rechnung sich gleich, nur daß in einigen Fällen $dz = -d\rho$ ist. Die Vergleichung mit den Beobachtungen giebt bald größere, bald geringere Uebereinstimmung; da jedoch bis jetzt zu wenige Messungen vorliegen, so kann die Theorie erst geprüft werden, wenn wir auch für die letzteren Fälle eine ähnliche Reihe von Beobachtungen besitzen, als sie Fresnel für die Beugung an der Kante eines dunkeln Schirms gegeben hat.

VII. *Künstliche Nachbildung von Zwillingskrystallen, welche, ohne vorläufige Polarisation, epoptische Figuren zeigen, wie sie auf ähnliche Weise an Arragonitkrystallen beobachtet werden; vom Dr. J. Müller in Gießen.*

Man findet häufig Arragonitkrystalle mit Blätterdurchgängen, in welchen man beim bloßen Durchsehen durch die Platte, ohne daß das einfallende Licht vorher polarisirt worden ist, ein vollständiges Ringsystem beobachtet. Erman hat dieses Phänomen mit vielen Nebenerscheinungen (S. diese Annal. Bd. XXVI S. 302) ausführlich beschrieben. Beim Nachdenken über den Grund dieser Erscheinung muß sich nothwendig bald die Idee aufdrängen, daß die Ursache derselben keine andere seyn kann, als daß ein solches eingewachsenes dünnes

Blättchen sich zwischen zwei doppelt brechenden Prismen befindet, deren Axenrichtung eine andere ist, wie die der Axen im dünnen Blättchen selbst. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, braucht man nur den Gang d. Lichtstrahlen durch eine solche Platte mit Aufmerksamkeit zu verfolgen, um leicht die ganze Erscheinung construiren zu können.

Wenn die hier angegebene wirklich die wahre Ursache der Erscheinung ist, so muß man durch künstliche Nachbildung eines solchen Zwillingsystems auch in andern Krystallen ähnliche Phänomene hervorbringen können. Zu diesem Zweck habe ich mehre Kalkspath-rhomboëder auf folgende Weise combinirt.

Auf eine, 1 bis 2 Linien dicke, von Spaltungsflächen begränzte Kalkspathplatte, *abcd*, Fig. 7 Taf. I, sind mittelst Terpentbins zwei Rhomboëder aufgeleimt, wie es die Figur zeigt. Bei *a* trifft ein stumpfes Eck der mittleren Platte mit einem stumpfen Eck des oberen Rhomboëders, und bei *d* das andere stumpfe Eck der mittleren Platte mit einem stumpfen Eck des unteren Rhomboëders zusammen. Die beiden äußeren Rhomboëder werden nun so abgeschliffen, daß die neuen Oberflächen *ae* und *df* unter sich parallel sind, und rechtwinklich auf der optischen Axe der mittleren Platte stehen. Ist dieß der Fall, so sind die Flächen *ae* und *df* nahe parallel mit der optischen Axe der Prismen *aeb* und *cdf* selbst.

In diesem System befindet sich nun eine Kalkspathplatte zwischen zwei doppeltbrechenden Prismen von anderer Axenrichtung, und solche Strahlen, welche rechtwinklich oder nahe rechtwinklich auf die Oberfläche *ae* auffallen, werden die mittlere Platte in der Richtung ihrer Axe oder in einer Richtung durchlaufen, welche wenig von ihr verschieden ist. Es läßt sich deshalb erwarten, daß man beim Durchsehen durch ein solches Präparat ein Ringsystem sehen werde, wie man es in ei-

ner senkrecht zur Axe geschliffenen und zwischen zwei Turmalinen befindlichen Kalkspathplatte beobachtet.

Auf die angegebene Weise führte ich ein solches System aus, und fand meine Erwartung vollständig bestätigt. Später hat Hr. Optikus Soleil zu Paris nach meiner Angabe ein solches System gemacht, und es in eine Fassung gebracht, welche an dem einen Ende eines metallenen hohlen Cylinders von ungefähr 2 Zoll Länge und 1 Zoll Breite befestigt ist. Das andere Ende der Röhre ist durch eine Blending verschlossen, die in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung von 4 Linien Durchmesser hat, hinter welcher unmittelbar eine Linse befestigt ist, welche dazu dient, das Gesichtsfeld zu erhelten, und zu verhindern, daß fernere Gegenstände, wie etwa Fenstersparren, deutlich gesehen werden können, und die Erscheinung stören.

Sieht man durch die beiden parallel geschliffenen Flächen nach der eben erwähnten Oeffnung hindurch, so bemerkt man drei Bilder derselben; ein helles in der Mitte und zwei andere dunklere daneben. Ich will in dem Folgenden immer annehmen, das Ganze sey so gestellt, daß die beiden Seitenbilder rechts und links von dem mittleren erscheinen. Bei gehöriger Stellung bemerkt man ein Ringsystem mit dem schwarzen Kreuze in dem Bilde rechts oder links, und ein System mit dem weissen Kreuze in dem mittleren Bilde.

Folgendes ist die sehr einfache Erklärung dieser Erscheinung. Alle Strahlen, welche rechtwinklich auf die Oberfläche AB , Fig. 8 Taf. I, fallen, werden beim Eintritt in den Kalkspath in zwei gespalten; weil aber die Fläche AB der optischen Axe des Prismas fast parallel ist, so durchlaufen die beiden Strahlen das Prisma zwar in gleicher Richtung, aber doch mit verschiedener Geschwindigkeit. Die mittlere Platte wird nun von allen in dieser Richtung sie treffenden Strahlen nahe in der Richtung der optischen Axe durchlaufen, und wenn
auch

auch ein Strahl bei dem Eintritt in diese Platte sich in zwei spaltet, so ist diese Spaltung doch so unbedeutend, daß wir sie vor der Hand unberücksichtigt lassen können. Eben so können wir die Geschwindigkeit aller hier in Betracht kommenden Strahlen, während ihres Durchgangs durch die mittlere Platte, vor der Hand der Geschwindigkeit des ordentlichen Strahls gleichsetzen.

Dies vorausgesetzt, ist klar, daß alle in der angegebenen Richtung die mittlere Platte treffenden ordentlichen Strahlen ohne Ablenkung durch dieselbe hindurchgehen, wie dies bei den Strahlen *ein* und *fk* gezeichnet ist. (Den Weg, welchen die in der Richtung *ei* und *fk* einfallenden außerordentlichen Strahlen weiter nehmen, betrachten wir hier nicht.) Weil aber die Geschwindigkeit der außerordentlichen Strahlen im Kalkspath größer ist als die der ordentlichen, so werden die außerordentlichen Strahlen, welche in derselben Richtung die mittlere Platte treffen, so gebrochen, wie es der Fall ist, wenn ein Strahl aus einem dünneren Mittel in ein dichteres übertritt. Die in der Richtung *gl* und *hm* auf die mittlere Platte treffenden außerordentlichen Strahlen werden demnach in der Richtung *lt* und *mp* gebrochen. Betrachten wir nun weiter was aus den erwähnten vier Strahlen bei ihrem Austritt aus der mittleren Platte wird. Jeder derselben wird bei seinem Eintritt in das untere Prisma in einen ordentlichen und in einen außerordentlichen Strahl gespalten, von denen wir aber immer nur den betrachten wollen, welcher in das Auge bei *O* trifft. Der durch die Spaltung des bei *n* austretenden Strahles sich bildende außerordentliche Strahl wird nach *nq* gebrochen, und trifft in der Richtung *qO* das Auge. Der bei *t* austretende Strahl *kt* wird ebenfalls in zwei gebrochen, von denen wir aber nur den ordentlichen betrachten, der in unveränderter Richtung von *t* über *r* nach *O* geht. Nach

derselben Richtung tritt auch der durch die Spaltung des Strahles lt entstehende außerordentliche Strahl aus. Der durch die Spaltung des Strahles mp gebildete ordentliche geht in unveränderter Richtung bis s , und tritt dann in der Richtung sO aus dem unteren Prisma aus.

Daraus geht nun hervor, daß wenn von einem leuchtenden Gegenstande parallele Strahlen rechtwinklich auf die Fläche AB fallen, ein in O sich befindendes Auge drei Bilder des Gegenstandes sehen wird; eines in der Mitte, welches heller ist, weil es durch das Zusammenfallen von zwei Bildern entsteht; eins rechts und ein anderes links von dem mittleren.

Der Strahl ai ist ein ordentlicher, ng ein außerordentlicher. Die Polarisationssebene des Strahles, welcher in der Richtung qO in das Auge trifft, steht also vor seinem Eintritt in die mittlere Platte rechtwinklich auf seiner Polarisationssebene nach dem Austritt aus derselben. Da nun dieser Strahl die mittlere Platte in der Richtung ihrer optischen Axe durchlaufen hat, so folgt daraus, daß der Strahlenkegel, dessen Spitze O und dessen Axe qO ist, dieselben Erscheinungen zeigen muß, wie ein Strahlenkegel, dessen mittlerer Strahl in der Richtung der optischen Axe durch eine senkrecht auf diese Axe geschnittene Kalkspathplatte gegangen ist, welche zwischen gekreuzten Turmalinen sich befindet, d. h. man wird um den Strahl qO herum ein Ringsystem mit schwarzem Kreuze sehen.

Der Strahl kt durchläuft die mittlere Platte ebenfalls in der Richtung der optischen Axe. Er ist während seines Durchgangs durch das obere und untere Prisma ordentlich, man muß also um den Strahl rO herum die Figur des weißen Kreuzes sehen.

Der Strahl sO kann nicht der Mittelpunkt eines Ringsystems seyn, weil er die mittlere Platte nicht in der Richtung der optischen Axe durchlaufen hat; eben so wenig der nach rO austretende außerordentliche Strahl. Dreht

man aber die Platte gegen die einfallenden Strahlen etwas nach der Richtung hin, welche durch die Pfeile angedeutet ist, so muß die Figur des schwarzen Kreuzes in dem Bilde rechts erscheinen, und die bisher beobachtete Figur des weissen Kreuzes im mittleren Bilde durch eine andere ersetzt werden.

Die Erklärung der entsprechenden Erscheinungen am *Arragonit* ist der eben gegebenen ganz analog. Eine der Figur mit weissem Kreuz entsprechende im mittleren Bilde erscheint aber nicht, weil neben dem sehr schmalen Blättchen her noch viele andere Strahlen in der Richtung der das mittlere Bild gebenden Strahlen in's Auge kommen, welche die Ringe ganz verwischen. Bei sehr genauer Beobachtung findet man auch im mittleren Bilde die Spuren des Ringsystems. In der Richtung der Strahlen, welche die beiden Seitenbilder geben, kommen keine fremdartigen Strahlen in's Auge, weshalb das Ringsystem in den beiden Seitenbildern sehr lebhaft erscheint.

IX. Ueber die optischen Kennzeichen der Minerale; von Hrn. Babinet.

(*Compt. rend.* 1837, I. p. 758. — Ein vom Verfasser gemachter Auszug der Abhandlung.)

Die optischen Kennzeichen der Minerale sind die verschiedenen Eigenschaften, welche sie in ihrer Wirkung auf das Licht entfalten, und welche zu ihrer Erkennung und Unterscheidung dienen können. Vor Allem gehören hieher folgende sechs Klassen optischer Erscheinungen: 1) Absorption ohne Polarisation und Doppelbrechung, 2) Absorption mit Polarisation, 3) Dichroismus und Polychroismus, 4) Analoge Erscheinungen, wie die

Farben der Gitter und Höfe, 5) Asterie oder analoge Erscheinungen, 6) Chromatische Polarisation und deren Anwendung.

I. Absorption ohne Polarisation.

Jede nicht krystallisirte Substanz, und, unter den krystallisirten, jede einfach brechende läßt nur natürliches Licht durch, und, nach Hrn. Arago, wirkt jede, nicht von Doppelbrechung begleitete Auslöschung oder Absorption von Licht oder Farben gleichmäfsig auf die beiden gegen einander rechtwinklich polarisirten Strahlen, aus welchen man das natürliche oder neutrale Licht bestehend ansehen kann ¹⁾). Es handelt sich also hier nur um die vorzugsweise Absorption dieser oder jener Farbe durch eine farbige oder farblose Substanz. Als Typus dieser Absorption kann die der gefärbten Gläser genannt werden. Zu ihrer Beobachtung lassen sich folgende Methoden anwenden.

1) Man bilde aus dem Mineral ein Prisma, und betrachte durch dasselbe die Flamme einer Kerze. Beim *Rubin* wird dann das violette Ende des Spectrums ausgelöscht seyn, beim *Granat* aber nicht.

2) Man beleuchte das Mineral mit dem monochromatischen Licht der Flamme eines mit Kochsalz versetzten Alkohols. Der *Rubin* wird fast schwarz seyn, der *Granat* dagegen von diesem gelben Lichte, welches der Fraunhofer'schen Linie *D* im Spectrum entspricht, noch eine beträchtliche Menge reflectiren. Auch kann man das Mineral unter ein rothes Glas legen oder durch ein solches betrachten; oder endlich, wenn man ein Sonnenspectrum in einem verfinsterten Zimmer zu seiner Verfügung hat, das Mineral in den verschiedenen Farben herumführen. Der *Sapphir*, der *Dichroit*, der *Disphen*, der blaue *Topas* aus Brasilien sind dann, in Be-

1) Indefs nur in eingeschränktem Sinn, wie S. 448 Bd. XXXV ausführlich gezeigt worden ist. P.

zug auf das zurückgeworfene oder durchgelassene Licht, nicht mehr ähnlich. In einigen Fällen, namentlich mit dem *Rubin*, kann man einen analogen Versuch auf folgende Weise anstellen. Man betrachte die ziemlich lebhaftes Flamme des gesalzenen Alkohols durch eine zwischen Glasplatten enthaltene Schicht der Auflösung von schwefelsaurem Chromoxyd; diese Flamme wird vollkommen unsichtbar seyn.

II. Absorption mit Polarisation.

Jeder farbige Krystall, der Doppelbrechung besitzt, absorbirt die beiden polarisirten Bündel des neutralen Lichtes ungleich stark. Das Licht, welches gewisse *Turmaline*, *Dichroïte* und *Epidote* durchlassen, ist sogar polarisirt. Vor einigen Jahren theilte ich der Academie ein Gesetz mit, welches wenige Ausnahmen zeigt ¹⁾, nämlich das, daß unter den farbigen Krystallen die doppeltbrechenden, welche man *repulsive* oder *negative* nennt, wie der farbige *Kalkspath*, der *Turmalin*, der *Korund*, den außerordentlichen Strahl sehr reichlich durchlassen, während die sogenannten *positiven* oder *attractiven*, wie der *Rauchtöpas*, der *Zirkon* und der *Gyps*, nur den ordentlichen Strahl in Ueberschuß durchlassen. Mithin mußte für jede Mineralspecies und selbst für jede Varietät die Art des durchgelassenen Lichtes so wie die Intensität ihrer polarisirenden Kraft beobachtet und aufgezeichnet werden. So z. B. geben *Hornblende* und *blaue Topase*, welche an Farbe, Politur, Ansehen und Glanz den vollständig polarisirenden *Turmalinen* vollkommen ähnlich sind, eine nur sehr schwache Polarisation.

Ich habe vier Polariskope angewandt, die von Biot, Babinet, Arago und Savart. Das letztere vor allem ist ungemein brauchbar für die optische Mineralogie. Aus einem Zusatz, den ich zur französischen Uebersetzung

1) Annalen. Bd. XXIII S. 447.

von Herschel's Optik geliefert habe, kann man ersehen, wie wichtig die Apparate sind, mittelst deren man die schwächsten Spuren von Polarisation erkennen kann, seitdem hat Hr. Arago die Photometrie größtentheils auf die Polariskope zurückgeführt.

III. Dichroismus.

Jeder Krystall, welcher das Licht vollständig polarisirt, löscht es auch längs (*suiivant*) seiner Axe oder seiner Axen vollständig aus ¹⁾. Allein es giebt mehr Krystalle, welche die vollständige Polarisations- und Absorptions-Eigenschaft längs der Axe für gewisse einfache oder zusammengesetzte Farben nicht besitzen. Der *rothe Turmalin* und der *Rubin* lassen unpolarisirte rothe Strahlen durch; dieselben Strahlen pflanzen sich auch durch zwei über Kreuz gelegte rothe Turmaline fort, und wenn man zwischen beide eine Kalkspathplatte einschaltet, zeigt das Ringsystem derselben ein rothes Kreuz statt des schwarzen, welches bei Anwendung zweier vollständig polarisirenden Turmalinen entstanden seyn würde ²⁾. Auch müssen in dem Apparat des Hrn. Herschel die beiden Turmaline, welche man kreuzen will, von ungleicher Farbe seyn. Die schwarzen Zonen des Savart'schen Polariskops sind grün beim *Smaragd*, blau beim *Aquamarin* und *Sapphir*, roth beim *Siberit* und *Rubin*; und beim *Granat* und *Spinell*, auf ähnliche Art untersucht, fehlen sie gänzlich.

Man kann also die Wirkung des Dichroismus folgendermaßen ausdrücken: In Richtung der Axe oder der Axen eines farbigen doppelbrechenden Krystalls hat man nur die Farbe, welche (wenn man so sagen darf) der polarisirenden *Siebung* (*tamisage*) des Krystalls nicht unterworfen ist, und diese *Farbe ist nicht polarisirt*, wie ich sorgfältig beobachtet habe, während, nach

1) D. h. das rechtwinklich gegen seine Axe (Axen) polarisirte Licht. P.

2) *Annales*, Bd. XXXIX S. 29 Anmerk. P.

jeder andern Richtung, diese nicht polarisirte Farbe, welche in allen Richtungen fortgeht, gemengt ist mit dem mehr oder weniger polarisirten Licht- oder Farbenstrahl, welche die Wirkung der Axe oder der Axen durchgehen läßt; so daß man, wenn man durch ein zweckmäßiges Polarisationsverfahren diese fortschaft, dieselbe Farbe wie in der Axe wieder findet.

Durch diesen Satz erklärt man leicht die sonderbare Färbung, welche Hr. Brewster rings um die Axen des *Dichroit* (*Cordierit*, *Jolit*, *Saphir d'eau*) beobachtet hat. Aus einem sehr schönen Krystall dieser Substanz, welcher in einer Richtung herrlich sapphirblau und in der andern verwaschen gelblichweiß war, habe ich eine vollkommene Kugel schleifen lassen. Betrachtet man diese Kugel im gewöhnlichen Lichte, so gewahrt man zwei blaue Flecke an den beiden Enden der Axen, und in jeder andern Richtung mischt sich zu dieser blauen Farbe eine mehr oder weniger große Portion von dem Licht, welches die Axen durchgehen lassen, und welches nach dem von Hrn. Biot für die zweiaxigen Krystalle aufgestellten Gesetze polarisirt ist.

Man sieht, daß diese Gemenge in veränderlichen Verhältnissen vielfache Farben darbieten müssen, von denen man bisher nur die in Richtung der Axen und in einer auf deren Ebene senkrechten Richtung liegenden Extreme beobachtet hat. Diefes ist ein wahrer *Polychromismus*, und kein *Dichroismus*, wie man gewöhnlich sagt.

IV. Erscheinungen wie die der Gitter und Höfe.

Jedes oberflächliche Farbenspiel (*chatoiement superficiel*), wie das des *Korunds* (*corindon harmophane*), *Hypersthens*, *Labradores*, der *Perlenmutter*, ist eine Gitter-Erscheinung, von welcher ich in den *Annales de chim. et de physique* die Theorie gegeben habe ¹⁾. Auch die Transmissionsphänomene der *Perlenmutter* und des

1) *Annales*, Bd. XV S. 505.

irisirenden *Agats* mit periodischen Farben (*couleurs récurrentes*) gehören hieher. Ich meine damit nicht die innere Reflexion der *Perlenmutter*, des *Agats*, des *Adulars* (Mondsteins, *Pierre de Lune*), des *Cymophans*; diese weifs ich nicht zu erklären.

Was die Farbenspiele an der Oberfläche und beim Durchgange betrifft, so liegen die wirksamen Farben desto weiter ab vom regelmäfsig zurückgeworfenen oder durchgelassenen Strahl, als die Lamellen oder Furchen der Substanz feiner sind. Ich besitze schöne *Agate*, deren Schichten um Sechzigstel eines Millimeters von einander stehen. Die Schichten der *Perlenmutter* stehen nicht mehr als $\frac{1}{100}$ Millimeter von einander. Beim *Hypersthen* und *Labrador* ist der Abstand noch geringer, so dafs die reflectirten Farben noch weiter vom directen Lichte abstehen und eine weniger veränderliche Farbe besitzen. Diefs ist auch das Geheimnifs der sonderbaren Farben des *Colibri*, welche fast nur gegenüber (*à l'opposite*) der Richtung des einfallenden Lichtes sichtbar sind.

Bekanntlich ist in diesen Fällen und bei senkrechter Incidenz das Product des Abstandes der Schichten oder Furchen in den Sinus des Ablenkungswinkels der durchgelassenen Farbe gleich dem Fundamental-Intervall der Interferenzen. Ist a der Abstand zweier Furchen oder Ritzen, α der Ablenkungswinkel und λ das Fundamental-Intervall der Interferenzen, so hat man:

$$a \sin \alpha = \lambda.$$

Was die analoge Erscheinung der Höfe betrifft, so weifs man, dafs, wenn mehr Fäden von einem gleichen Durchmesser d zwischen dem Auge und einer Lichtflamme aufgestellt sind, man um ihnen einen oder mehrere Farbenringe erblickt, von der Art, dafs der Winkel-Abstand α eines jeden Punktes auf dem Umfange des ersten

Ringes oder Hofes von der Flamme gegeben ist durch die Relation:

$$d \sin \alpha = \frac{1}{2} \lambda.$$

Die übrigen Ringe oder Kronen sind um das Doppelte, Dreifache, Vierfache u. s. w. dieses Abstandes von der Lichtflamme entfernt. Hiedurch kann man die Dicke der Fasern oder Elementar-Kryställchen der faserigen Krystalle messen, und zugleich ermitteln, ob diese Kryställchen oder Fasern gleichförmige Dimensionen haben. So sieht man mit dem *Katzenauge*, welches Amianthfasern enthält, mit dem *Beryll*, mit dem faserigen dichten *Asbest* keine Krone, weil die Fasern ungleiche Dimensionen besitzen; allein mit dem faserigen *Gyps*, faserigen *Quarz*, dem *Diopsid*, *Wütherit*, *Krokydolith* ¹⁾ ist die Krone sicht- und meßbar. Bei der ersten dieser Species haben die Fasern eine Dicke von $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{40}$ Millimeter, und bei den schönsten Exemplaren könnte man den Durchmesser dieser Fasern genau bestimmen, wenn man das homogene Licht des gesalzenen Alkohols anwendete, für welches ich, wie ich erinnern will, mittelst Gitter gefunden habe $\lambda = 0,000588$ Millimeter. Dies gäbe d in der Gleichung:

$$d \sin \alpha = \frac{1}{2} (0^{\text{mm}}, 000588),$$

wenn man α gemessen hätte. Die Messung dieses Winkels geschieht übrigens ohne Schwierigkeit mittelst zweier Lichtflammen, deren Kronen man in äußere Berührung bringt, dadurch, daß man sich von diesen Flammen, in einer aus der Mitte ihres gegenseitigen Abstandes senkrecht gezogenen Linie, mehr oder weniger entfernt.

V. Asterie und ähnliche Erscheinungen.

Der sechsstrahlige Stern (*Asterie à six branches*) des *Sapphirs* und der Stern des *Granats*, welcher, je

1) *Annales*, Bd. XXIII S. 153.

nachdem das Licht eine vier- oder dreiflächige Ecke durchläuft, vier oder sechs Strahlen hat, ist, nach Hrn. Beudant, eine noch unerklärliche Erscheinung. Wir erklären sie durch das Daseyn kleiner Fasern oder Unterbrechungen des Zusammenhangs (*solutions de continuité*), welche beim *Sapphir* parallel gehen den Durchschnitten der Seitenflächen des Prismas mit den Grundflächen dieses Prismas, welches, im Gegensatz zum Quarzprisma, an den Enden oft durch Flächen, senkrecht auf den Kanten des Prismas, begrenzt ist. Aus einer solchen Anordnung der Theilchen entspringt dann eine Reihe von Linien oder Strichen, die unter sich und mit den Kanten der Grundfläche des Prismas nach drei Richtungen parallel sind. Bei mehreren Sapphiren unterscheidet man im hellen Sonnenschein zwei oder selbst drei solcher Systeme von Strichen. Das Licht, welches sie transversal reflectiren, giebt einen Stern mit sechs Strahlen, die zur Mitte der Säulenflächen auslaufen, wie man es in der That beobachtet. Wenn man vom Sapphir eine Platte abschneidet und durch dieselbe eine Lichtflamme betrachtet, gewahrt man (wie auch das Auge gestellt sey, Haüy's Erklärung zuwider) einen sechsstrahligen Stern, dessen Mittelpunkt die Lichtflamme ist.

Wenn diese Theorie richtig ist, so muß man, wenn man den gesterntten *Sapphir* senkrecht gegen eins oder das andere System von parallelen Strichen durchneidet, einen Lichtring bekommen, und dies habe ich auch bestätigt gefunden, als ich einen der schönsten solcher Sapphire dazu opferte. Dasselbe gilt von dem gesterntten *Rubin*, der nichts ist als ein anders gefärbter Korund. Die Asterien haben nicht gleiche Farbe mit dem Grunde des Steins, wie dies seyn muß, da sie eine Spiegelung des durchgelassenen Lichts sind.

Das *Katzenauge* enthält nur eine einzige Reihe Fasern, welche aus Asbest bestehen; auch giebt es nur eine einzige Lichtlinie transversal gegen die Fasern, und

wenn man es senkrecht gegen diese durchschneidet, erhält man einen Ring (*cercle parhélisque* — Siehe S. 128).

Alle faserigen Krystalle, wie faseriger *Gyps*, *Kalkspath*, *Zirkon*, *Asbest* geben, in der Quere gegen die Filamente eine Strahlenlinie (*ligne astérique*) und in Richtung der Fasern einen Ring (*cercle parhélisque*).

Der *Granat*, wenn man ihn senkrecht auf der Axe einer dreiflächigen Ecke durchschneidet, giebt einen Stern mit sechs Strahlen, die auf die Winkel der aus diesem Schnitt erfolgenden sechsseitigen Tafel gerichtet sind (und nicht wie bei dem *Sapphir* auf die Mitte der Seiten). Die spiegelnden Fasern oder Unterbrechungen des Zusammenhangs liegen in dem Durchschnitt der horizontalen Ebenen (die Axe der dreiflächigen Ecke senkrecht gedacht) mit den Ebenen der Flächen der dreiflächigen Ecken (was natürlich auf secundäre Flächen deutet, welche bei mehreren Granaten vorhanden sind), und die Perpendikel auf diesen Fasern gehen gerade auf die Winkel der sechsseitigen Lamelle zu (was der Anblick eines dodekaëdrischen Krystalls ohne weiteres lehrt); allein die Axe dieser dreiflächigen Ecke ist überdies nicht sehr entfernt von der Richtung der Fasern, welche einer benachbarten dreiflächigen Ecke angehören, und so gewahrt man mit einer sechsseitigen Tafel nicht bloß den sechsstrahligen Stern, sondern außerdem einen Ring (*cercle parhélisque*), welcher die Durchkreuzung der Strahlen des Sterns, in der auch die Lichtflamme liegt, durchschneidet. Durch die Theorie war dieser Ring vorauszusehen, und wirklich hatte ich die Freude, das Daseyn desselben in allen gesterntten *Granaten* bestätigt zu finden. Die Stern-Granaten mit einem vierstrahligen Stern sind nicht sehr selten. Unter 1000 bis 1200 Granaten, auf's Gerathewohl genommen wie sie im Handel vorkommen, kann man zwanzig bis dreißig finden, die diese Eigenschaft besitzen; allein den sechsstrahligen Stern habe ich nur bei einem gefunden, unter wenigstens sechs-

tausend, die ich bei dem Juwelier Hrn. Mention prüfte. Betrachtet man eine der vierflächigen Ecken des Granats, so findet man nur zwei Systeme von Linien oder Streifen in Richtung des Durchschnitts der den Flächen dieser Ecke (deren Axe hier als vertical gedacht ist) parallel liegenden Ebenen mit Horizontal-Ebenen, deren Daseyn die häufige Abstumpfung dieser vierflächigen Ecke verräth, und es erfolgen daraus blofs zwei Systeme von Streifen, und in der Quere blofs zwei Lichtlinien, gerichtet auf die Winkel der quadratischen Tafel, welche man durch künstliche Abstumpfung der vierflächigen Ecke erhält, wie es sogleich der Anblick eines Dodekaëders zeigt. Wenn man, wie ich gethan, theoretisch irgend eine Richtung der Fasern bestimmt, und senkrecht auf diese Richtung zwei parallele Flächen schneidet, so erhält man einen Lichtring, welcher das Daseyn des von der Theorie angezeigten Systems von Fasern augenscheinlich macht.

Dieses Kennzeichen von Fasern parallel den Durchschnitten der Structur- oder Krystallflächen ist also wichtig für die Mineralogie; allein es ist auch weit allgemeiner als man wohl denkt. Ich wage sogar zu behaupten, dafs es eins der verbreitetsten und bequemsten ist, das man zu Rathe ziehen kann; unter gewissen Umständen ist es sogar das einzige Kennzeichen. Folgende Beispiele, die ich bis in's Unbestimmte vermehren könnte, werden diese Behauptung hinlänglich begründen.

Ich bringe eine kleine Oeffnung, ein oder zwei Millimeter weit, vor eine Lichtflamme, und, wenn es nöthig ist, eine Karte mit einem kleinen Loch vor das Auge, um die Pupille abzugränzen. Meistens sind indefs beide Hilfsvorrichtungen ganz überflüssig zur Beobachtung des Folgenden.

Ein hexaëdrischer weißer *Sapphir*krystall, vom schönsten Wasser, und keine Streifen verrathend, giebt drei weisse Linien senkrecht auf den Seiten der sechsseitigen Prisma, die wahrhaft einen sechsstrahligen Stern bilden.

Dasselbe beobachtet man am *Beryll*, *Smaragd*, *Turmalin*, aber nicht am *Bergkrystall*.

Beim *Zirkon* hat das Kreuz acht Arme, die Winkel von 45° und nicht von 60° bilden. Dasselbe zeigt sich beim *Idokras* und bei allen Krystallen mit quadratischer Basis.

Sieht man durch zwei parallele Flächen einer *Smaragdsäule*, senkrecht gegen die Axe, so erblickt man ein Kreuz von vier Armen, gebildet durch Längsfasern, die einerseits aus dem gegenseitigen Durchschnitt der Flächen der Säule, und andererseits aus Streifen parallel der Grundflächen entspringen. Der *Beryll* zeigt nicht dieses Kreuz, weil diese letzteren Fasern ihm abgehen; er giebt nur eine Linie.

Der *Disthen* giebt der Länge, und, wie der *Smaragd*, der Quere nach, ein rechtwinkliches Kreuz.

Der *Glimmer* zeigt eine große Mannigfaltigkeit von Erscheinungen, deren weiteres Studium ich den Mineralogen überlasse. Meistens schneiden sich darin Linien unter 60° ; allein es giebt einige, die sehr beständig eine Kreuzung von 45° und 90° zeigen.

Ob die Krystalle, deren Grundform verwickelter ist, weniger einfache Winkel geben? — Ich glaube es, nach dem, was ich am *Schwerspath*, *Gyps*, *zweiaxigen Glimmer* und *Feldspath* gesehen habe. Allein ich habe diesen Gegenstand noch nicht so erforscht, daß ich etwas anderes als Vermuthungen aussprechen könnte. Ich beabsichtige mit Hrn. Dufrénoy eine optische Prüfung aller Mineralspecies vorzunehmen, bei der wir den oben erwähnten Thatsachen Alles hinzufügen wollen, was die mineralogische Optik den Physikern verdankt. Allein ich glaube, daß die Prinzipien, welche ich so eben kennen lehrte, abgesehen von vollständigeren Anwendungen, zum Typus ausgedehnter Arbeiten dienen können.

VI. Chromatische Polariation und deren Anwendungen in der Mineralogie.

Die chromatische Polarisation, deren Entdeckung wir Hrn. Arago verdanken, ist vielleicht das mannigfaltigste Kennzeichen, welches die Optik für die Mineralogie darbietet. Die Farbenringe mit einem schwarzen Kreuz oder einer schwarzen Linie, die Farben der hinreichend dünnen oder nahe der Axe parallel geschnittenen Blättchen, die Compensations-Hyperbeln, das Ansehen der Ringe selbst, die im *Apophyllit* fast farblos sind, und im *Vesuvian* umgekehrt liegende Farben haben, werden in Lehrbüchern der Mineralogie, wenigstens in dem des Hrn. Beudant angeführt.

Um nicht zu wiederholen, was selbst weniger allgemein bekannt ist, will ich nur die folgenden Thatfachen anführen. Eine *Smaragdplatte* giebt Ringe mit einem schwarzen Kreuz, wie es ein einaxiger Krystall thun muß. Eine *Beryllplatte* dagegen giebt eine der Ziffer 8 ähnliche schwarze Linie, welche bisher jeder Theorie Trotz bietet. Dieser Krystall ist etwas anderes als ein zweiaxiger Krystall.

Bei mehreren Krystallen, zum B. beim *Zirkon* und *Beryll* ist die Mitte der Zweige nicht schwarz. Die Mitte ist analog der bei den Quarzringen, und doch scheint hier keine Drehung der Polarisations Ebenen stattzufinden.

Eine andere Thatfache ist die, daßs mehrere Krystalle, die wegen ihrer 4- oder 6-seitigen Basis für einaxig zu halten wären, dennoch beim Versuch, wie der Salpeter, zwei schwarze Hyperbeln zeigen; dahin gehören der *Boracit* und das *arsensaure Kali* ¹⁾. Ich glaube, daßs in diesem Fall die Substanz möglicherweise ihr Krystallwasser verloren hat und in den Zustand eines zweiaxigen Krystalles übergegangen ist, wie ich dies für das schwefelsaure Chinin bewiesen habe, welches, frisch bereitet, ein schwar-

1) Die beide aber doch nicht einaxig sind.

zes, recht scharfes Kreuz giebt, getrocknet aber schwarze Hyperbeln liefert.

Ich erwähne schliesslich noch einer von Hrn. Nörrenberg und mir beobachtete, von Hrn. Müller ¹⁾ aber, nach seinen eigenen Beobachtungen, bekannt gemachten Thatsache. Wenn man durch einen parallel mit der Axe geschnittenen Krystall ein polarisirtes Bündel monochromatischen Lichtes durchgehen lässt, und darauf bei seinem Austritt mit einem Turmalin analysirt, so erhält man, bei jeder Dicke des Krystalls, leicht meßbare Hyperbeln. Diese Hyperbeln, deren Dimensionen von der doppelbrechenden Kraft des Krystalls abhängen, bieten auch ein leicht zu beobachtendes Kennzeichen der Krystalle dar, welches sich zur Entwerfung einer Tafel über die Brechkräfte unvergleichlich besser eignet als jedes andere Verfahren, gegründet entweder auf das Auseinanderweichen der Doppelbilder oder die Compensation mit Quarz und Gyps. Da die Axe dieser Doppelhyperbel durch den von ihr umfassten Winkel gegeben ist, so kann man daraus für ein homogenes Licht das Verhältniß der beiden Constanten der Doppelbrechung oder das der optischen Maximum- und Minimum-Aequivalente, welche senkrecht auf der Ebene der Axen oder der Axe des Krystalls stattfinden, ableiten.

Kann man indeß die doppelbrechende Platte durchschneiden, so erhält man, wenn man die beiden Stücke kreuzt, die Compensations-Hyperbeln und durch die Messung ihrer Axen das Verhältniß der optischen Aequivalente beider Refractionen. Bis jetzt kennt man diese Elemente, welche mit der inneren Constitution der Körper so eng zusammenhängen, nur für etwa ein Dutzend Krystallé, wie man aus den optischen Lehrbüchern des Hrn. Herschel und des Hrn. Brewster ersehen kann.

1) *Annalen*, Bd. XXXIII S. 282, u. Bd. XXXV S. 95 u. 261. P.

X. Beiträge zur meteorologischen Optik; von Hrn. Babinet.

(Compt. rend. 1837, I, p. 638. — Vom Verfasser selbst gemachter
Auszug aus drei Abhandlungen.)

I. Ueber den horizontalen Kreis bei Nebensonnen.

Die Beschaffenheit der Atmosphäre, welche um Sonne und Mond zu den Ringen von 22° und 46° Halbmesser Anlaß giebt, erzeugt auch zuweilen einen weissen, mit dem Horizonte parallelen Kreis, der gleiche Breite mit dem leuchtenden Gestirn besitzt, und, was bemerkenswerth ist, durch dasselbe geht, während die Höfe, Ringe und Regenbögen dieses Gestirn oder einen demselben gegenüberliegenden Punkt des Himmelsgewölbes zum Mittelpunkt haben.

Auf diesem Kreise und etwas aufserhalb der Ringe befinden sich die glänzenden Nebensonnen, welche aus der schiefen Minimum-Brechung an senkrechten Eisprismen entstehen. Daher wird denn auch dieser Kreis recht bezeichnend der *weisse*, der *horizontale* oder der *Nebensonnenkreis* (*cercle parhélifique*) genannt, wodurch er von allen übrigen zugleich vorkommenden Erscheinungen unterschieden ist. Aus den in academischen Deukschriften niedergelegten Beschreibungen von Nebensonnen ersieht man, daß dasjenige Stück dieses Kreises, welches innerhalb des Ringes von 22° liegt, weit matter ist als der äussere Theil, d. h. als der, welcher weiter als 22° vom leuchtenden Gestirne absteht.

Endlich zeigt sich manchmal eine senkrechte Säule von weissem Licht, welche ebenfalls durch das Gestirn geht, und welche mit dem innerhalb des ersten Ringes liegenden Stück des Horizontalkreises, wenn dasselbe
sicht-

sichtbar ist, ein weißes Kreuz bildet, das von jenem Ringe umschlossen wird. Diefs Kreuz kann, wie Theorie und Erfahrung lehren, auch ohne den Ring vorkommen. In dem neuerlich erschienenen Reisewerk des Kapt. Back findet man eine solche am Mond gesehene Erscheinung abgebildet, einen Ring von 22° , ein von ihm umschlossenes weißes Kreuz und an den Endpunkten dieses Kreuzes vier Nebenmonde ¹).

Um diese Erscheinungen zu begreifen, muß man sich erinnern, daß, zufolge der Theorie, im Augenblick der Bildung von Höfen und Ringen, Eisnadeln in allen Richtungen in der Atmosphäre herumschwimmen. Die Durchmesser der Ringe (*halos*) stimmen überein mit der Erklärung von Mariotte, welcher annimmt, daß sie durch eine Minimum-Brechung an Eisprismen von 60° (d. h. von regelmäßig dreiseitiger Grundfläche *P.*) erzeugt werden. Und wirklich haben sie, wie die durch Brechung entstehenden Farben, das Roth nach innen, während bei den Höfen (*couronnes*), deren Durchmesser übrigens veränderlich ist, das Roth nach aussen liegt, entsprechend den Farben-Erscheinungen, welche durch Beugung entstehen. Endlich hat Hr. Arago, der Mariotte's Erklärung aus der Vergessenheit zog, dieselbe auch bestätigt, indem er mittelst des Polariskops, welches ihm die chromatische Polarisation lieferte, bewies, daß das Licht der Ringe durch Brechung polarisirt ist, d. h. polarisirt in einer Ebene senkrecht auf der Linie, welche das Gestirn mit dem betrachteten Punkt des Ringes verbindet.

Das Daseyn der seitlichen Nebensonnen und deren äußere Entfernung von dem Ringe von 22° , welche um so größer ist als das Gestirn höher über dem Horizonte steht (was von einer schiefen und folglich größeren Minimum-Brechung in den senkrechten Prismen herrührt),

1) Eine ähnliche Erscheinung S. Ann. Bd. XIII S. 370.

beweist überdies, daß Eisprismen in senkrechter Stellung, und zwar in dieser mehr als in irgend einer andern, vorhanden sind.

Hat man das Daseyn solcher Prismen einmal angenommen, so sieht man leicht, daß diese Prismen, bei einiger Dauer der Erscheinung, wenn sie in dem oberen Theil einer dicken Wolke gebildet sind, und beim Durchsinken des Innern der Wolke nicht zu rasch schmelzen, beim weiteren Herabfallen durch die Luft sich gemäß dem Gesetz des kleinsten Widerstandes richten, d. h. wenn sie in Richtung ihrer Axe die größte Dimension haben, so, daß diese ihre Axe, und ihre Seitenflächen senkrecht, also ihre beiden Grundflächen wagrecht zu stehen kommen, daß sie dagegen, wenn ihre Axe sehr kurz ist, und sie also drei- oder sechsseitige Tafeln bilden, die beiden Grundflächen vertical, also die Axe horizontal stellen.

Die verticalen Seitenflächen der Prismen, welche in der ersteren Stellung sind, und die gleichfalls verticalen Grundflächen derjenigen, welche sich in der zweiten Stellung befinden, können als eben so viele verticale Spiegel betrachtet werden, welche dem Auge des Beobachters das Licht des leuchtenden Gestirnes zusenden, und ihm ein Bild in gleicher Höhe mit dem Gestirne und in einem Winkelabstand, doppelt so groß als der Winkel des einfallenden Strahls mit der Fläche des Spiegels, darbieten. Eine verticale ebene Fläche, deren Azimuth gegen das Gestirn 45° beträgt, reflectirt das auf sie fallende Licht in einem Winkel von 90° vom Gestirn, und da in allen möglichen Azimuthen verticale Flächen vorhanden sind, so bildet sich ein horizontaler Lichttring von gleicher Breite mit dem leuchtenden Gestirn, und zwar farblos, weil er durch Reflexion entsteht. Dieser weisse Kreis muß überdies, in den gehörigen Winkelabständen von Sonne und Mond, vollständig polarisirt seyn, was zwar an dem in der Natur vorkommenden noch nicht

beobachtet ist, was ich jedoch an den künstlichen, die weiterhin beschrieben werden sollen, nachgeholt habe.

Der horizontale Kreis muß durch das leuchtende Gestirn gehen, weil die verticalen spiegelnden Flächen der Prismen, welche ihn erzeugen, ein diesem Gestirn sehr nahe liegendes Bild geben, wenn sie einen sehr kleinen Winkel mit dem einfallenden Strahl machen. Wenn dieser Winkel Null ist, fällt das Bild mit dem Gestirn zusammen, ohne jedoch dessen Licht zu verstärken, weil dann die Projection der Prismenfläche in Richtung des einfallenden Strahles Null ist.

Der geringere Glanz des horizontalen Kreises im Innern des Ringes von 22° Radius erklärt sich sehr gut, wenn man erwägt, daß im Innern dieses Ringes (der aus einer Minimum-Ablenkung oder -Brechung entsteht) kein Prisma etwas durch Refraction zur Helligkeit des horizontalen Kreises hinzufügen kann, wogegen außerhalb jenes Ringes, oder, strenger genommen, außerhalb der Nebensonnen, die Prismen zu dem von ihren verticalen Flächen (*horizontalement*) reflectirten Licht noch (*horizontalement*) gebrochenes Licht hinzufügen.

Um die Theorie aller farblosen Erscheinungen, welche die Nebensonnen begleiten, zu vervollständigen, bleibt noch zu bemerken, daß die senkrechte Lichtsäule, welche in nördlichen Gegenden dem Aufgang der Sonne vorangeht, und sich auch, wenn sie über dem Horizonte steht, unterhalb derselben zeigt (so wie unter gleichen Verhältnissen beim Untergang der Sonne. *P.*) an Flächen von Prismen entspringt, die eine horizontale Lage haben, eine Lage, welche diejenigen beim Fallen durch die Luft annehmen müssen, deren Axe im Vergleich mit den Dimensionen der Base sehr kurz ist. Die Flächen derjenigen Prismen, deren horizontale Axe zugleich rechtwinklich gegen die durch den Beobachter und das Gestirn gehende Vertical-Ebene liegt, müssen, und können nur allein, in dieser Ebene eine Reihe Bilder zu-

rückwerfen, die durch die Sonne und sowohl oberhalb als unterhalb derselben sich erstreckend, eine senkrechte Lichtsäule bilden. Der Grund, warum diese Erscheinung und andere derselben Art unvollständig sind, liegt in der großen Entfernung der Wolken, welche an ihrem oberen Theile durch Erkaltung Eiskugeln erzeugen, (eine Entfernung, die so groß ist, daß oft andere Wolken, durch Winde getrieben, zwischen dem Beobachter und den Ringen vorüberziehen) und in der großen Winkelausdehnung dieser Erscheinungen, denn der, horizontale Kreis läuft oft rings um den ganzen Horizont. Es folgt daraus, daß eine große Ausdehnung der Wolkenfläche mit zu ihrer Bildung beiträgt, und daß ein Mangel an Gleichförmigkeit in der Beschaffenheit der Atmosphäre sogleich entsprechende Abänderungen in den Erscheinungen hervorruft. Diefes wird noch deutlicher, wenn man studirt, welche Stufen diese Erscheinungen bei ihrer Entwicklung und ihrem Erlöschen durchlaufen.

Versuchen wir jetzt den horizontalen Kreis künstlich nachzubilden. Faserige Krystalle, senkrecht auf ihre Axe durchschnitten, wie *Sapphir*, *Topas*, *Turmalin*, *Aquamarin*, *Katzenauge* (Quarz, der mit Asbestfäden durchzogen ist), faseriger *Quarz*, faseriger *Gyps*, *Arragonit*, faseriger *Kalkspath*, gesternter *Granat* (geschnitten in allen Richtungen senkrecht gegen die Fasern, welche den vier- und den sechsstrahligen Stern geben), *Disthen*, *Diopsid*, *Witherit*, ferner eine große Zahl von Krystallen, die entweder, wie der *Gyps*, in einer einzigen Richtung faserig sind, oder in mehreren Richtungen, die ich immer den Durchschnitten von Ebenen parallel mit Krystallflächen, die Spaltbarkeit haben oder nicht (was ein wichtiges mineralogisches Kennzeichen ist, wie der *Sapphir*, *Granat*, *Smaragd*, *Zirkon*), entsprechend gefunden habe; — alle diese Krystalle geben, senkrecht gegen ihre Fasern zerschnitten, einen die Sonne, den Mond oder die Lichtflamme durchschneidenden Kreis,

wenn man sie durch dieselben betrachtet. Die Ebene dieses Kreises ist rechtwinklich gegen die Richtung der Fasern, und der Durchmesser desselben verändert sich, so wie man die Neigung zwischen der Richtung der Axe oder der Fasern des Krystalls und den einfallenden Strahlen vermehrt. Wenn man diese spiegelnden Fasern senkrecht stellt, wie die Eisnadeln, welche den weissen Kreis bei Nebensonnen erzeugen, so erhält man künstlich einen farblosen horizontalen Kreis, der durch die Sonne, den Mond oder die Lichtflamme geht und *gehörig polarisirt* ist ¹⁾).

Betrachtet man mittelst eines schönen Exemplars von fasrigem Krystall, z. B. von Aquamarin oder Turmalin, das farbige Sonnenbild, welches durch ein vor dem Krystall aufgestelltes Flintglasprisma erzeugt worden ist, so erhält man eine der schönsten Erscheinungen in der Optik. Die einzelnen Farben entfalten sich dann zu concentrischen Kreisen, analog den glänzendsten Regenbogen, und man kann, mittelst einer leichten Verschie-

- 1) Zu wünschen wäre, daß diese *Polarisation* auch an dem in der Natur vorkommenden horizontalen Kreis nachgewiesen würde. So lange dies nicht geschehen, bleibt die von Hrn. Babinet angenommene und bekanntlich von Huyghens zuerst aufgestellte Erklärung dieses Kreises durch *Reflexion* an verticalen Eisnadeln unvollständig, indem die Annahme einer *Diffraction* des Lichts durch *ungleich grosse* Zwischenräume irgend welcher Körperchen die Entstehung desselben bis dahin eben so genügend erklärt. Die letztere Theorie hat Fraunhofer aufgestellt (im dritten Hefte von »Schumacher's *Astronomischen Abhandlungen*«, das Hrn. Babinet scheint unbekannt geblieben zu seyn), ohne indess die Gründe zur Verwerfung der Huyghens'schen zu nennen. Nur das Daseyn oder die Abwesenheit der *Polarisation* kann über die Richtigkeit beider Theorien entscheiden, da, so viel wir wissen, bei der *Diffraction* keine *Polarisation* eintritt, schwerlich auch eine eintreten kann, es sey denn etwa eine circulare oder elliptische. Uebrigens wäre es wohl nicht unmöglich, daß der horizontale Kreis zugleich durch *Diffraction* und *Reflexion* entstände. P.

bung der Axe des Krystalls, nach Belieben das Roth oder das Violett innerhalb der kreisrunden Zone bringen, und die Anordnung, welche dem ersten Regenbogen angehört, in die dem zweiten eigenthümliche (mit dem Roth nach innen) übergehend machen.

Fängt man einen Theil der Farbenstrahlen des Spectrums auf, so kann man die übrigen hernach durch dieses sehr einfache Verfahren mischen, und hält man z. B. vor einer Lichtflamme ein gelbes Glas und vor einer zweiten Flamme ein blaues Glas, und stellt darauf den Krystall so, daß die beiden daraus entspringenden Kreise einander decken, so erhält man einen grünen Kreis, entstanden aus der Mischung des Blauen und Grünen.

Endlich muß ich noch hinzufügen, daß die Möglichkeit, zugleich mit dem horizontalen Nebensonnen-Kreis auch beliebige Gegenstände mit großer Deutlichkeit durch den Krystall zu sehen, mir erlaubt hat, einige Abstände und Halonen zu messen, durch Messung der Neigung (*déplacement*) der Axe des Krystalls, welche stets gleich ist dem Halbmesser des Nebensonnen-Kreises ¹⁾. Ohne dieser Beobachtung einen größeren Werth als den der künstlichen Nachbildung einer Natur-Erscheinung beilegen zu wollen, bemerke ich nur, daß dieser Nebensonnen-Kreis ein sehr allgemeines mineralogisches Kennzeichen abgibt, daß zur Erkennung anderweitig unwahrnehmbarer Fasern dienen kann, die den Durchschnitten der Krystallflächen parallel liegen ²⁾.

1) Um sich zu überzeugen, daß der Durchmesser des Nebensonnen-Kreises stets doppelt so groß ist als der Winkel zwischen der Axe oder den Fasern des Krystalls und dem leuchtenden Punkt, stelle man drei Lichtflammen in gleichen Abständen auf. Im Augenblick, wo der Nebensonnen-Kreis der mittleren Flamme sich auf einen Punkt reducirt, weil die Axe auf diese Flamme gerichtet ist, fallen die Nebensonnen-Kreise der beiden äußeren Flammen auf einander.

2) Siehe S. 119.

II. Ueber die Höfe.

Die Höfe (*couronnes*) sind concentrische farbige Kreise um Sonne und Mond von einem für die inneren Höfe von $1^{\circ},5$ bis 4° schwankenden Halbmesser. Zuweilen sind ihrer drei oder vier da, und, wie alle Diffractions-Phänomene, haben sie das Roth nach außen, das Violett nach innen, ähnlich der Farben-Ordnung im Haupt-Regenbogen. Sie entstehen durch Wasserkügelchen, die sämmtlich oder der Mehrzahl nach einen gleich großen Durchmesser haben. Die Erscheinung ist desto schärfer, je mehr gleich große Kügelchen vorhanden sind, und je weniger von einem anderen Durchmesser.

Newton scheint auf die Entdeckung des Gesetzes dieser Erscheinung viel Werth gelegt zu haben, das aufzufinden indess vor der Kenntniß der Interferenzen unmöglich war. Young kam der Wahrheit weit näher, indem er sagte, daß die einzelnen concentrischen Farbenringe (mit Ausnahme des ersten, was noch ein Irrthum ist) Durchmesser besitzen, die wie die Zahlen 1, 2, 3, 4 u. s. w. wachsen. Diefs ist neuerlich durch die Beobachtungen des Hrn. Delézenne, zu Lille, mittelst der Combination bichromatischer farbiger Gläser bestätigt. Ich selbst habe das Gesetz, welches ich hier vorlegen will, in Vorlesungen, die ich i. J. 1832 für Hrn. Ampère am Collège de France gehalten, aufgestellt; allein ich zweifelte später an der Richtigkeit desselben, obwohl es geradezu von der Theorie an die Hand gegeben wird, weil der Durchmesser der ersten Farben-Ordnung, die im weißen Lichte stattfindet, sehr ausgedehnt ist. Seit den Beobachtungen des Hrn. Delézenne habe ich mit dem monochromatischen Licht des gesalzenen Alkohols und mit Pulvern und Kügelchen von recht gleichmäßigem Durchmesser das Gesetz der successiven Durchmesser der Ringe, welches genau das der Zahlen 1, 2, 3... ist, bestätigt ¹⁾.

1) Vergl. indess Fraunhofer a. a. O.

Das vollständige Gesetz läßt sich so ausdrücken:
 — Das Product aus dem Durchmesser eines jeden Wasserkügelchens in dem Winkel-Durchmesser des Hofes ist gleich der durch Versuche gegebenen Wellenlänge (*l'intervalle fondamental des interférences*). Letztere beträgt, nach meinen Messungen mittelst Gitter, für das Licht des gesalzenen Alkohols $= 0,000588$ Millimeter.

Betrachtet man die Sonne, den Mond oder die Flamme einer Lampe oder einer Kerze durch ein mit Lycopodium bestreutes Glas (wie es übrigens Th. Young zuerst gethan), so erblickt man drei oder vier vortreffliche Höfe, welche eine vollkommnere Nachahmung der in der Natur vorkommenden Erscheinung darbieten, als es bei anderen Versuchen der Fall ist. Statt des Lycopodiums kann man auch anwenden den Samen von Lycopodon Bovista, Blutkügelchen, Amylumkügelchen, oder rechtwinklich gekreuzte Drähte von gleichförmigem Durchmesser.

Der optische, anscheinend sehr paradoxe Grundsatz, welcher den Schlüssel zu diesen Erscheinungen giebt, läßt sich folgendermaßen ausdrücken: Wenn ein Lichtpunkt sein gewöhnliches Bild auf dem Grunde des Auges erzeugt, und man außerhalb, aber dicht neben der Lichtlinie, welche diesen Punkt mit dem Auge verbindet, einen kleinen dunkeln Gegenstand anbringt, so ist die Wirkung desselben genau die nämliche, wie die einer ganz gleichen, von dem einfallenden Licht beleuchteten Oeffnung, so daß in Wirklichkeit eben so viel Helligkeit erzeugt wird als das Körperchen Dunkelheit scheint hervorbringen zu müssen.

Dieses Paradoxon findet in der Wellentheorie leicht seine Erklärung. Denn aus den Interferenzen folgt, daß der wirksame Theil einer Welle sich auf einen kleinen Kreis von solcher Größe reducirt, daß zwischen dem directen Strahl, welcher aus der Mitte dieses Kreises kommt, und demjenigen, welcher von dem Umfang des-

selben herstammt, ein Unterschied von einer Viertelwelle besteht. Der ganze Rest der Welle kann als gegenseitig zerstört durch die Wirkung der Interferenzen angesehen werden. Wenn man aber durch Dazwischensetzung eines Kügelchens einen Theil dieser zur Zerstörung der dem Kügelchen benachbarten Elementarwellen erforderlichen Welle fortnimmt, so stellt man diejenigen, welche der fortgenommene Theil zerstörte, wieder her, und man kommt auf den obigen Satz zurück, daß das dazwischengesetzte Körperchen so viel Licht erzeugt als es scheint auslöschen zu müssen. Das Quadrat des Integrals der kleinen derivirten Bewegungen sagt dann, in welcher Lage und in welchem Winkelabstand diese Beleuchtung wirksam sey, und welche Intensität dieses Licht in allen Winkelabständen von den benachbarten Körperchen besitze.

Ohne in alle Anwendungen dieses sehr fruchtbaren Satzes einzugehen, will ich nur an eine sehr merkwürdige, von Hrn. Necker, in Genf, beschriebene Erscheinung erinnern ¹⁾. Wenn die Sonne hinter einem mit Bäumen und Gesträuch bedeckten Hügel aufgeht, erblickt der Beobachter, welcher sich im Schatten des Hügel und nahe bei den ihn bald erreichenden Sonnenstrahlen befindet, alle kleinen auf den Himmel projecirten Zweige nicht opak und schwarz, sondern im Gegentheil silberweiss und glänzend, wie wenn die ganze Vegetation aus dem allerschönsten matten Silber gearbeitet wäre, und dies bis zu einer Höhe von einigen Füssen über dem Hügel. Ich habe nicht nöthig zu sagen, daß ohne die Anwesenheit der kleinen Zweige die directen Wellen des intensiven Sonnenlichts unwirksam für den Beobachter über den Horizont hinweggehen würden, daß aber diese kleinen undurchsichtigen Gegenstände, nach dem obigen Theorem, eben so viele leuchtende Theilchen werden, welche dem Beobachter das helle und glänzende

1) *Annales*, Bd. XXVII S. 497.

Bild der schwarzen und opaken Gegenstände zusehen, welche eben so viele derivirte wirksame Strahlen erzeugen, als sie aulöschende Strahlen vernichten.

Die mathematische Théorie erklärt auch die Farben der Staubtheile, die in einem, in ein dunkles Zimmer eindringenden Sonnenstrahl herumschwimmen, die Farben der Spinngewebe, der dünnen Metalldrähte u. s. w., und zwar in allen diesen Fällen für eine gegebene Farbe, deren Wellenlänge, oder wenn man, wie es Hr. Arago wohl weislich immer gethan, unabhängig von aller Theorie sprechen will, deren Fundamental-Interferenz-Abstand gleich λ ist. Das Product des Durchmessers vom Faden oder Kügelchen in das Doppelte des Sinus vom Winkel zwischen dem directen Strahl und der Linie vom Auge zum Faden oder Körperchen ist gleich der Gröfse λ .

Nachschrift. Ich spreche nicht von den Farben, die ein Beobachter durch Reflexion oder vielmehr durch retrograde Transmission erblickt, wenn er so gestellt ist, daß der Schatten seines Kopfes auf eine benachbarte Wolke fällt, Farben, welche zuerst von Bouguer auf seiner Reise in Peru, und neuerlich von Hrn. Lamar-tine auf seiner Reise im Libanon gesehen worden sind.

Analoge Farben beobachtete ich in Pulverfabriken auf einer im Sonnenschein ausgebreiteten Schicht Pulver, wenn mein Kopf seinen Schatten auf diese Schicht warf; ich sah sie auch in den Landes auf einer sehr tief liegenden Nebelschicht, und auf den Kügelchen, die in dem Wasser einiger französischen Flüsse von mittlerer Gröfse herumschwimmen. Indefs weiß Jedermann den Uebergang zu machen von den Phänomenen der Transmission oder Transparenz zu denen der Reflexion und retrograden Illumination, und es finden dabei dieselben Interferenzformeln mit denselben Unterschieden der durchlaufenen Wege ihre Anwendung.

III. Ueber den Regenbogen und dessen überzählige Bogen.

I. Decartes's Erklärung des Haupt- und Neben-Regenbogens durch ein Maximum oder Minimum der Ablenkung der Strahlen, und Newton's Theorie von der Entstehung der Farben durch ungleiche Brechbarkeit lassen nichts zu wünschen übrig.

II. Die Intensität des Regenbogens ist desto größer, als die denselben erzeugenden Regentropfen, vorausgesetzt sie seyen kugelförmig, größer sind. Daher die Unmöglichkeit den dritten und vierten Regenbogen beim Regen und an sehr dünnen cylindrischen Wasserfäden zu erblicken. Auf dem Mont d'Or und dem Canigou, unter den günstigsten Umständen, wo ich vor mir die untergehende Sonne hatte, und unter mir, im Schatten, einen Fichtenwald, der einen vollkommen schwarzen Grund darbot, habe ich vergebens nach dem dritten Regenbogen gesucht, welcher hätte 41° von der Sonne abstehen müssen.

III. Die Formel für den Regenbogen ist in keinem Werke gegeben. Man berechnet die Einfalls- und Brechungswinkel für das Maximum oder Minimum der Ablenkungen, und macht dieses darauf folgwiese gleich $4r - 2i$, oder $6r - 2i$, oder $8r - 2i$, oder $10r - 2i$ u. s. w. (i ist der Einfalls- und r der Brechungswinkel. P). Man kann indess i und r eliminiren, und so die Ablenkung oder den Halbmesser δ des Regenbogens durch folgende Gleichungen erhalten:

den des ersten, durch:

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = \frac{(4 - m^2)^2}{27 m^4},$$

den des zweiten, durch:

$$\sin^2 \frac{\delta}{2} = \frac{m^4 + 18m^2 - 27}{8m^3},$$

statt letzterer kann man auch die für logarithmische Rechnung bequemere nehmen:

$$\cos^2 \frac{\delta}{2} = \frac{(m^2 - 1)(9 - m^2)^2}{64 m^6}.$$

Die erstere dieser Formeln, wenn man darin (das Brechungsverhältniß für Wasser und Luft. *P.*) $m = \frac{4}{3}$ setzt, giebt $\delta = 22^\circ 2'$ den bekannten Winkel des ersten Regenbogens; die beiden andern geben für denselben Werth von m den bekannten Winkel des zweiten Regenbogens $\delta = 50^\circ 59'$.

So wie diese Gleichungen δ mittelst des Brechungsverhältnisses m geben, so liefern sie umgekehrt auch leicht den Werth von m aus zwei oder höchstens drei successive Beobachtungen von δ .

IV. Man nehme einen Glascylinder von 10 Millimeter Durchmesser, und schaue, gegenüber der Sonne, dem Monde oder einer Lichtflamme, 20 Grade abwärts (nicht 40° , wie beim Wasser), so erblickt man den ersten Regenbogen von sehr guter Beschaffenheit. Der zweite liegt gegen 90° . Mit ein wenig Uebung und mit vieler Geduld, wie Fresnel sagte, erblickt man darauf *vierzehn* Regenbogen, sieben auf jeder Seite. Man merke sich den dritten, welcher nach Seite der Lichtquelle und wenig entfernt von ihr liegt. Man messe den Winkelabstand dieses dritten Regenbogens, was am bequemsten geschieht, wenn man erst den Abstand des Cylinders vom leuchtenden Punkt, und darauf den Winkelabstand dieses Bogenstücks zur Rechten und zur Linken mißt; dann hat man eine Bestimmung von δ , aus welcher man das Brechungsverhältniß mit Genauigkeit ableiten kann.

V. Man lasse Wasser, Alkohol, Schwefelsäure, Aether oder Salzwasser durch ein in einer Glas- oder Metallplatte gemachtes cylindrisches Loch ausfließen. Dann findet man die meteorologischen Winkel für diese Flüssigkeiten, und überdies sieht man wenigstens den dritten und vierten Regenbogen, wenn der flüssige Cylinder nicht zu dünn ist. Durch den Winkel δ des drit-

ten Regenbogens bestimmt man auch das Brechungsverhältniß der Flüssigkeit.

Ich habe, jedoch vergebens, beim Wasser und beim Kronglase die Veränderung der Brechung durch Wärme zu bestimmen gesucht, und zwar mittelst der Veränderung in der Lage des dritten Regenbogens bei einem kalten und einem heißen Wasserstrahl, so wie bei einem heißen und darauf erkaltenden Glascylinder. Uebrigens weiß man, daß Hr. Arago durch sein Princip der optischen Aequivalente und durch die Interferenzen das Problem vollständig gelöst hat. Vielleicht gelangt man zu einem genügenderen Resultat, wenn man dem Apparat ein kleines Fernrohr ohne Vergrößerung hinzufügt.

Ich habe Regenbogen dargestellt mit Cylindern aus mehreren doppelbrechenden Substanzen, wie Bergkrystall, Kalkspath, Beryll und Arragonit. Dabei erhielt ich den ersten Regenbogen doppelt, den zweiten und die folgenden aber nicht (d. h. einfach. *P.*). Diefes erklärt sich sehr gut durch das von *Fresnel* theoretisch erwiesene Tangenten-Gesetz für die Menge des reflectirten, rechtwinklich gegen die Reflexionsebene polarisirten Lichts (*lumière réfléchie polarisée extraordinairement par rapport au plan de reflexion*). Es folgt daraus, daß, nach mehreren Reflexionen, das außerordentliche Licht unvergleichlich mehr geschwächt ist, als das, welches seine Polarisationssebene in der Reflexionsebene hat. Diefes Gesetz, welches von Hrn. Arago photometrisch, und indirecter von *Fresnel* selbst durch die Ablenkung der Polarisationssebene eines polarisirten, an Wasser oder Glas reflectirten Strahls bewiesen ist, findet hier eine neue Anwendung. Bemerken wir, daß neuerlich mehre Physiker dieses Gesetz, allein mit Unrecht, auf alle durchsichtige oder opake, stark oder schwach brechende Substanzen ausgedehnt haben.

Da ich keinen Cylinder von durchsichtigem *Schwe-*

fel oder *Diamant* besafs, so habe ich nicht ermitteln gekonnt, ob der erste Regenbogen fehle, weil

$$\sin i = \sqrt{\frac{4-m^2}{3}}$$

imaginär wird, wenn $m > 2$. Diefs merkwürdige Resultat verdiente festgestellt zu werden. Uebrigens steht die Natur der ordentlichen und auferordentlichen Strahlen in diesen Regenbogen im Einklang mit den Polarisationsgesetzen, und bekanntlich haben auch die HH. Biot und Brewster erkannt, dafs der meteorologische Regenbogen wie durch Reflexion polarirt ist und seyn mufs.

VII. Ueberzählige Regenbogen. Die von Hrn. Arago *secundär* und von Hrn. Young *supernumerär* genannten Regenbogen bestehen in einer Wiederkehr der Farben, in dem ersten Bogen inwendig, im zweiten auswendig.

Young erklärt sie durch die Interferenz zweier Strahlen, welche beide, vor und nach dem Einfallswinkel, welcher das Maximum der Ablenkung giebt, eine gleiche Ablenkung erleiden, und mit geringen Gang-Unterschieden coïncidiren.

Zur Erklärung dieser vielfachen Bogen nahm Venturi elliptische Wassertropfen zu Hülfe; allein die Erklärung von Young, welche Hr. Arago vor längerer Zeit adoptirt und publicirt hat ¹⁾ läfst nichts zu wünschen übrig.

VIII. Man kann die überzähligen Bogen mit einem cylindrischen Wasserstrahl von einem Millimeter im Durchmesser nachbilden. Man sieht auf der inneren Seite des ersten Bogens sechszehn überzählige Bogen, und an der äufseren Seite des zweiten ungefähr neun derselben. Man sieht dergleichen auch am dritten Regenbogen. Endlich erblickt man diese überzähligen Bogen auch an den Regenbogen, welche ein vor der Weingeistlampe ausgezogener sehr dünner cylindrischer Glasfaden giebt;

1) *Annales*, Bd. XXXVII S. 455.

allein man sieht sie schwierig und in einer sehr unbequemen Lage.

IX. Der Winkelabstand dieser überzähligen Bogen am Hauptbogen giebt mit Genauigkeit den Durchmesser des cylindrischen Wasserstrahls, wenn man das Brechungsverhältniß des Wassers kennt. Führt man das Auge längs dem Wasserstrahl herab, so zeigt die Vergrößerung des Winkelabstandes der überzähligen Bogen, dafs der Strahl nach unten zu dünner wird.

X. Wir treffen hier auch eine der Erscheinungen an, die zwar verwickelt, aber dennoch merkwürdig sind, weil sie einen schönen Anblick gewähren. Diefs ist die der halbrunden Glasfäden (*fils de verre méplats*), welche man vor der Lampe auszieht, und, während sie noch geschmolzen sind, durch irgend ein Verfahren zerdrückt (*en les écrasant...*). Hr. Lebailly, welcher so gut war 20 bis 30 solcher Fäden für mich auszuziehen, und die Geduld hatte, sie alle zu prüfen, fand mehre unter ihnen, welche in einem dunkeln, durch eine einzige lineare Oeffnung, von einem Viertel-Millimeter Breite und einigen Millimetern Höhe, erleuchteten Zimmer dicht vor dem Auge gehalten, die allerglänzendsten Interferenzphänomene, welche man sich nur denken kann, hervorbrachten. Diese Farben, die übrigens rechts und links von der durch das Tageslicht erleuchteten Oeffnung nicht symmetrisch sind, stellen offenbar die der überzähligen Bogen dar. Allein ihre Berechnung und Messung würden mehr Mühe und Neugier erfordern, als die Wichtigkeit des Gegenstandes oder die Natur der durch das Vorhergehende schon fast zur Genüge erforschten Erscheinung lohnt.

XI. *Bestimmung niedriger Temperaturen mittelst des Luftpyrometers, Magnetpyrometers und Weingeistthermometers; von Hrn. Pouillet.*

(*Compt. rend.* 1837, I, p. 513.)

Bekannt sind die merkwürdigen Versuche des Herrn Thilorier ¹⁾, durch welche derselbe die Kohlensäure, mit

- 1) Sie finden sich beschrieben in diesen Ann. Bd. XXXVI S. 141. — Seitdem hat Hr. Thilorier der Pariser Academie noch eine Notiz über diesen Gegenstand überreicht, in welcher sich folgende bemerkenswerthe Punkte befinden.

Die *Capillarität* und vorzüglich die *Compressibilität* der flüssigen Kohlensäure (früher gleich Null angegeben) sey 1000 Mal größer als die des Wassers (also letztere für eine Atmosphäre gleich 51,3 Tausendtelu des Volums, wenn die des Wassers, nach Colladon, gleich 51,3 Milliontelu. P.).

Die starre Kohlensäure, die er jetzt durch ein neues, aber nicht angegebenes Verfahren, in Massen von 15 bis 20 Grammen darstellen kann, verwandelt den absoluten Alkohol in ein hartes, glänzendes, halb durchsichtiges Glas. Dies geschieht aber nur, wenn man den Alkohol mit der starren Kohlensäure vernischt. Stellt man ihn, eingeschlossen in eine silberne Röhre, in die starre Masse, so erleidet er keine Veränderung. (Was gefroren erhalten wurde, ist also nur eine alkoholische Lösung der Kohlensäure. P.)

Den Schmelzpunkt des alkoholischen Gemisches giebt Hr. Th. zu -85° C.; wenn es indess richtig ist, daß der Zusatz von Alkohol (gleich der von Aether) den Schmelzpunkt der starren Kohlensäure nicht herabsetzt, sondern nur die Netzhbarkeit der Körper abseits der Kohlensäure vermehrt, so ist diese Temperatur, gemäß den obigen Versuchen des Hrn. Pouillet zu niedrig.

Quecksilber, in eine Coupelle von starrer Kohlensäure gelegt, gefriert. Auf diese Weise hat Hr. Th. mit Schnelligkeit ein Viertel-Kilogramm dieses Metalls zum Gefrieren gebracht. (*Compt. rend.* 1836, II, p. 432.)

mit Hülfe sehr sinnreicher, von ihm erfundener Apparate, wohlfeil und in großen Massen, sowohl flüssig als starr, dargestellt hat. Man weiß auch, daß man mittelst dieser Substanz weit bedeutendere Grade von Kälte erhalten kann, als man früher mittelst der allerwirksamsten Kältemischungen erlangen konnte. Es hatte einiges Interesse für die Wissenschaft, diese Kältegrade scharf zu messen und sie auf die hunderttheilige Skale des Luftthermometers zurückzuführen. Diefes hat Herr Pouillet gethan, mittelst der Apparate, die ihm zur Bestimmung hoher Temperaturen dienten¹⁾; auch hat derselbe diese Beobachtungen benutzt, um den Gang des Weingeistthermometers bis zu den größten Kältegraden zu untersuchen.

I. Versuche mit einem Luftpyrometer mit Glasbehälter.

Der Behälter dieses Pyrometers war in ein Holzgefäß von zweckmäßiger Form gestellt, und auf allen Seiten umgeben von jenem *Brei*, welchen Hr. Thilorier aus *Schwefelsäure* und *fester Kohlensäure* bildet. Nach 15 bis 20 Minuten zeigte sich die Temperatur des Behälters und der darin eingeschlossenen Luft beständig. Von diesem Zeitpunkt an wurde der Versuch ungefähr eine halbe Stunde fortgesetzt, und dabei von Zeit zu

Ein anderes Verfahren, die Kohlensäure in flüssiger Gestalt darzustellen, hat Herr Aimé angegeben (*L'Institut*, No. 179 p. 333). Es besteht kurz darin, daß er das Kohlensäuregas in einer starken, mehrmals (zu 4 parallelen Schenkeln) gebogenen Glasröhre durch den Druck des darin, nach hermetischer Verschliefung derselben, aus Zink und Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffgases liquefiziert. Der Raum, den das Kohlensäuregas vor der Liquefaction einnimmt, ist durch eine Scheidewand von Wachs, die später durch Schmelzung fortgeschafft wird, geschlossen. Das Wasserstoffgas drückt mittelst Quecksilbers auf die Kohlensäure. — Das Verfahren kann natürlich nur sehr kleine Mengen der flüssigen Säure liefern.

1) Annalen, Bd. XXXIX S. 567.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXXI.

Zelt neuer Brei in das Holzgefäß gelegt, damit der Behälter stets von allen Seiten damit umgeben sey. Da die Temperatur während dieser ganzen Zeit ganz unveränderlich blieb, so schloß man, daß das Pyrometer die Temperatur des Breies genau angebe, und man schritt daher zu der Reihe von Beobachtungen, durch welche der Werth dieser Temperatur ermittelt werden sollte.

Die Elemente des Versuches waren folgende. Das im Apparat enthaltene Luftvolum V , reducirt auf 0° und 760 Millimeter, war 91,57 C.C., d. h. etwas mehr als 91,5 Kubikcentimeter. Man hatte es vorher bestimmt. Der Rauminhalt des Behälters c (*la capacité refroidie* —?) betrug 56,825 C.C., der des Verbindungsrohrs 2,415 C.C. Diese beiden Zahlen sind die Constanten des Apparats, sie wurden vorher mit vieler Sorgfalt bestimmt.

Im Augenblick der Beobachtung fand sich:

$$N' = 8,78 \text{ C.C.} \quad t = 11^\circ,3 \text{ C.} ; \quad h = 764,65 \text{ Millim.} ; \\ \vartheta = 13^\circ,3.$$

N' ist die Zahl der Kubikcentimeter, welche die Luft in dem getheilten Rohre einnimmt; t ihre Temperatur; h der Stand des Barometers, ϑ dessen Temperatur.

Substituirt man diese Werthe in den drei Formeln (Ann. Bd. XXXIX S. 569):

$$n = \frac{760 V}{p} - (c + z) ; \quad N = \frac{N' - z a t}{1 + a t} - n \\ x = \frac{N}{c(a - t) - a N'}$$

so findet man für die vom Apparat angegebene Temperatur x :

$$x = -78^\circ,85 \text{ C.,}$$

d. h. die Temperatur des besagten Breies ist 78,85 Centigrade unter Null.

II. Versuche mit einem Luftpyrometer mit Platinbehalter.

Das Verfahren wie vorhin, die Constanten:

$$V=92,595 ; c=56,73 ; x=2,64.$$

Die beobachteten Größen:

$$N=9,80 \text{ C.C.} ; t=11^{\circ},3 \text{ C.} ; h=764,65 \text{ Mm.}$$

$$\phi=13^{\circ},3.$$

Diese, in der Formel substituirt, gaben:

$$x=-78^{\circ},87 \text{ C.,}$$

d. h. der zweite Apparat gab, bis auf zwei Hundertel eines Grades, die nämliche Temperatur wie zuvor.

III. Versuche mit einer thermo-elektrischen Kette, aus Wismuth und Kupfer, und der Sinausbussole¹⁾.

Eine der Löthstellen war in schmelzendes Eis getaucht, die andere in den Brei aus Aether und Kohlensäure; die Nadel wich 63° ab.

Die Kette war mit Kautschuck umgeben, damit sie abseits der mit ihr in Berührung stehenden Körper keine Veränderung erlitt.

Nach diesem Versuch, der genugsam wiederholt und unterhalten worden war, um jeden Zweifel an seiner Richtigkeit zu entfernen, schüttete man Quecksilber in den Brei. Diefes gefror, und zwar machte ein Viertel-Liter vom Brei ein halbes Liter Quecksilber gefrieren. Hierauf wurde ein Loch in dieses starre Quecksilber gemacht, um eine der Löthungen der thermo-elektrischen Kette hineinzustecken. Die andere Löthung wurde auf Null gehalten, und als das Quecksilber so weit geschmolzen war, daß die Löthung der Kette von allen Seiten berührt wurde, beobachtete man die Ablenkung der Magnetnadel. Sie betrug $27^{\circ} 20'$.

Um die diesen Ablenkungen entsprechenden Temperaturen zu finden, mußte man den thermo-elektrischen

1) Annalen, Bd. XXXIX S. 574.

Apparat graduiren, was vorher nicht geschehen war. Es geschah durch spätere Versuche, deren Resultate in folgender Tafel enthalten sind:

Versuche.	Temperatur der		Beobach- tete Ablen- kung.	Sinus der Ablen- kung.	Mittlere Intensität für 1°.
	ersten	zweiten Löthstelle.			
No. 1	0	17°,6 C.	11,30	0,1994	0,01134
- 2	0	21	13,45	0,2377	0,01132
- 3	0	30	20,00	0,3420	0,01140
- 4	0	40	26,45	0,4500	0,01125
- 5	0	50	34,30	0,5664	0,01133
- 6	0	60	42,40	0,6777	0,01128
- 7	0	66	48,00	0,7489	0,01134
- 8	0	77	61,30	0,8768	0,01141
Mittel					0,01134

Aus den Zahlen dieser Tafel ersieht man, daß die *thermo-elektrische Intensität* der *Wismuth-Kupfer-Kette* sehr constant ist von -17° C. bis $+77^{\circ}$ C., oder vielmehr, daß sie proportional der Temperatur wächst.

Angenommen, daß sich diese Proportionalität bis -80° oder 100° C. erstreckt, ist es leicht die Temperatur zu finden, welche der vom Apparat, als eine seiner Löthungen in der Kohlensäure stand, gegebenen Ablenkung von 63° entspricht. Man findet sie so:

$$-78^{\circ},75 \text{ C.}$$

Diese Temperatur liegt der von den Luftpyrometern angegebenen so nahe, daß sie keinen Zweifel an der merkwürdigen Thatsache übrig läßt, daß die Wismuth-Kupfer-Kette wirklich bis -80° oder -100° C. eine der Temperatur proportionale Intensität besitzt.

Nun ist es leicht, die Temperatur des Gefrierpunkts oder vielmehr des Schmelzpunkts vom Quecksilber zu finden, welche mit den Luftpyrometern nicht leicht auf directe Weise bestimmt werden konnte.

In der That, da der thermo - elektrische Apparat $27^{\circ} 20'$ Ablenkung im schmelzenden Quecksilber gab, so braucht man nur, um die entsprechende Temperatur zu finden, den Sinus von $27^{\circ} 20'$ d. h. 0,4592 durch 0,01134 zu dividiren. So findet man für den Schmelzpunkt des Quecksilbers die Temperatur:

— $40^{\circ},5$ C.

d. h. das Quecksilber gefriert bei $40^{\circ},5$ C. unter Null. Diese Zahl weicht nur um 1 oder 2 Grad von der ab, welche man ehemals direct durch Quecksilberthermometer gefunden hat.

IV. Versuche mit Weingeistthermometern.

Es wurden sechs, von Hrn. Buntens sehr sorgfältig angefertigte Thermometer angewandt. Ihre Röhren waren vollkommen cylindrisch, vor allem in dem Theil von $+5^{\circ}$ oder 6° C. bis -80° oder 100° C. Die drei ersten waren mit Alkohol von 40° B., die drei andern mit gewöhnlichem Weingeist von 36° B. gefüllt.

Nachdem bei allen diesen Thermometern der Schmelzpunkt des Eises bestimmt worden war, wurden sie gleichzeitig in den Brei von Kohlensäure und Aether gebracht, und zwar so, daß die ganze Flüssigkeitssäule an dieser niederen Temperatur Theil nehmen mußte. Der Punkt, wo die Flüssigkeit stehen blieb, wurde durch einen Diamantstrich bezeichnet.

Hierauf wurden alle diese Thermometer in schmelzendes Quecksilber getaucht, und der Stand der Flüssigkeit in ihnen gleichfalls durch einen Diamantstrich bezeichnet.

Bei einem ersten Versuch über den Schmelzpunkt des Quecksilbers war es nicht möglich, die Säule ganz einzutauchen, und man mußte den daraus entspringenden Fehler durch eine Formel berechnen. Obgleich kein Zweifel an der Richtigkeit dieser Formel obwaltete, die einen Fehler von mehr als 2° nachwies, so hielt

man es doch für nöthig, den Versuch durch Eintauchung der ganzen Säule auf eine vollkommenere Weise zu wiederholen.

Folgende Tafel enthält die Resultate dieser letzten Versuche:

No. der Thermometer.	des Nullpunkts von der Temp. des Breies aus Kohlensäure und Aether.	Abstand des Nullpunkts vom Schmelzpunkt des Quecksilbers	des Schmelzpunkts des Quecksilbers von d. Temp. des Breies.
Alkoh. v. 40° B. No. 1	178,00 Millm.	92,00 Millm.	86,00 Millm.
- 2	183,30 -	94,20 -	89,10 -
- 3	188,60 -	96,00 -	92,60 -
Alkoh. v. 36° B. No. 4	165,40 -	85,80 -	79,60 -
- 5	155,50 -	80,40 -	75,10 -
- 6	138,90 -	72,40 -	66,50 -

In der Voraussetzung einer gleichförmigen Zusammenziehung des Alkohols, und da der Brei die Temperatur $-78^{\circ},8$ C. besitzt, ist es leicht den Werth von einem Grad in Millimetern zu finden, darauf mittelst dieser Angabe zu berechnen, in welchem Abstand der Schmelzpunkt des Quecksilbers, den wir $= -40,5$ fanden, liegen muß, und dann diesen Abstand mit dem beobachteten zu vergleichen.

Die folgende Tafel enthält diese Resultate:

No. der Thermometer.	Werth v. einem Grade. mm.	Abstand zwischen 0° und berechn. mm.	zwischen $-40^{\circ},5$ beob. mm.	Unterschiede.
Alkohol von 40° B. N. 1	2,270	91,94	92,00	+0,06
- 2	2,326	94,20	94,20	+0,00
- 3	2,393	96,00	96,00	-0,92
Alkohol von 36° B. - 1	2,099	85,00	85,80	+0,80
- 2	1,973	79,90	80,40	+0,50
- 3	1,764	71,52	72,40	+0,88

Die Unterschiede sind so klein, daß sie sicherlich von einem leichten Beobachtungsfehler, oder von einem sehr wenig merklichen Mangel in der Cylindricität der Röhren herrühren können, und man kann daraus schließen, daß der Gang des Alkoholthermometers unter Null und bis zu -80° C. vollkommen mit dem Luftthermometer übereinstimmt.

Aus obigen Versuchen folgt also:

1) Daß die Luftpyrometer, welche zur Messung hoher Temperaturen angewandt wurden, sich auch mit Vortheil zur Bestimmung der niedrigsten Temperaturen anwenden lassen.

2) Daß die Verdichtung der Luft an der Oberfläche des Platins von $+8^{\circ}$ oder $+10^{\circ}$ C. bis -80° C. nicht merklich zunimmt.

3) Daß die elektro-motorische Kraft, welche sich durch Wärme bei der Berührung von Wismuth und Kupfer entwickelt, für jeden Grad des Centesimal-Thermometers von $+100^{\circ}$ C. bis -80° C. eine constante Intensität besitzt.

4) Daß der Schmelzpunkt des Gemenges oder Gemisches aus Schwefeläther und Kohlensäure einer Temperatur zwischen 78° und 79° C. unter Null entspricht, und genauer $-78,8$ C. zu seyn scheint.

5) Daß der Gefrierpunkt des Quecksilbers, oder vielmehr der Schmelzpunkt des gefrorenen Quecksilbers einer Temperatur entspricht, die zwischen 40° und 41° unter Null liegt, und genauer $-40,5$ C. zu betragen scheint.

6) Daß die Thermometer, welche mit gewöhnlichen 36gradigen, oder mit dem reineren 40gradigen Weingeist gefüllt sind, unter Null einen vollkommen regelmäßigen und mit dem Luftthermometer übereinstimmenden Gang besitzen, so daß, wenn man den Schmelzpunkt des Eises und den des Gemenges aus Kohlensäure und Aether zur Graduirung nimmt, und den Abstand zwi-

schen diesen Punkten in 78°, 8 Theile theilt, die Alkoholthermometer für die dazwischenliegenden Temperaturen alle Anzeigen des Luftthermometers liefern.

XII. *Untersuchung über die Eigenschaften der magneto-elektrischen Ströme; von Hrn. A. de la Rive.*

(*Compt. rend.* 1837, I p. 835. — Ein daselbst gegebener Auszug aus der noch nicht erschienenen vollständigen Abhandlung.)

Der Verfasser erinnert zuvörderst daran, daß die magneto-elektrischen Ströme diejenigen elektrischen Ströme sind, welche man in einem Metalldraht durch Annäherung oder Entfernung eines Magnetstabes erregt, daß sie in beiden Fällen entgegengesetzte Richtung und nur eine augenblickliche Dauer haben.

Im §. 1 wirft er einen allgemeinen Blick auf die magneto-elektrischen Ströme. Nach kurzer Beschreibung des Apparats, mittelst dessen er sich eine ununterbrochene Reihe dieser Ströme verschaffte (d. h. eine ununterbrochene Reihe von Umkehrungen des Stromes. — *P.*) untersucht er, was für einen Einfluß die Geschwindigkeit der Aufeinanderfolge dieser Ströme auf die Intensität ihrer Wirkungen haben können. Unter andern giebt er an, daß die Feder eines Metallthermometers sich um 7° erhitzte ¹⁾, wenn in der Secunde nur zwei abwechselnd entgegengesetzte Ströme vorhanden waren, um 55° bei 9 Strömen, um 100° bei 20° Strömen, um 133° bei 40 Strömen, und daß ein Platindraht zum Rothglühen gebracht wird, wenn die Aufeinanderfolge der Ströme noch rascher ist. Die chemischen Wirkungen sind demselben Einfluß unterworfen; nur giebt es eine Gränze,

1) *Annales*, Bd. XXXX S. 380,

bei der die Geschwindigkeit am günstigsten ist; überschreitet man diese, so wird die Zersetzung verlangsamt. Um z. B. durch Wasserzersetzung ein und dieselbe Menge Gas zu bekommen, sind erforderlich:

1050 Ströme, wenn deren 14 auf die Secunde kommen

462 - - - 28 - - -

442 - - - 42 - - -

400 - - - 47 - - -

494 - - - 52 - - -

Es folgt daraus, daß der Einfluß der Geschwindigkeit, mit welcher die Ströme auf einander folgen, nicht bloß darin besteht, daß eine größere Zahl von Strömen in einer gegebenen Zeit vorhanden ist, sondern vor allem darin, daß die *individuelle* Intensität eines jeden Stromes eine beträchtliche Verstärkung erleidet.

Dieser Einfluß der Geschwindigkeit macht sich auch fühlbar bei den physiologischen Wirkungen, welche eine weit größere Stärke erlangen als sie besitzen, wenn sie durch voltasche Ströme hervorgebracht werden ¹⁾. Diese Erscheinung, die man der Discontinuität und der abwechselnd entgegengesetzten Richtung der magneto-elektrischen Ströme zuschreiben kann, ist vielleicht in der Heilkunde anwendbar.

Die §§. 2 und 3 haben den Durchgang magneto-elektrischer Ströme durch metallische und flüssige Leiter zum Gegenstand. Der Widerstand, welchen diese Ströme erleiden, wenn man die Länge des metallischen oder flüssigen Leiters, selbst des vollkommsten, vergrößert, ist bedeutend und weit bedeutender als der, welchen andere Arten von Strömen erleiden. Wenn aber der Leiter, statt homogen zu seyn, heterogen ist, so ist der

1) Indefs kann man auch diese Wirkung des voltaschen Stromes durch eine rasche Folge von Umkehrungen desselben sehr bedeutend steigern; Hr. de la Rive scheint das *Blitzrad* des Hrn. Dr. Neeff, das in dieser Beziehung Außerordentliches leistet, nicht zu kennen. (S. Ann. Bd. XXXVI S. 352.) P.

Widerstand geringer, entgegen dem, was bei den übrigen Strömen stattfindet. So z. B. ein Draht von einem Meter Länge, bestehend aus zwei gleichen Stücken, einem von Eisen und dem andern von Kupfer, leitet die magneto-elektrischen Ströme weniger gut als ein Draht von gleicher Länge und Dicke, bestehend aus vier oder gar aus acht abwechselnden Stücken von Eisen und Kupfer. Gesäuertes Wasser, in eine Glasschale gebracht, leitet die magneto-elektrischen Ströme ganz eben so gut, wenn es durch Scheidewände von Platin in zwei oder mehr Zellen getheilt ist, als im Fall es eine einzige Masse bildet. Nur muß die Bahn in dem flüssigen Leiter durch die Einsetzung der Scheidewände keine Verlängerung erleiden.

Im §. 4 beschäftigt sich der Verfasser mit dem Einfluß, welchen die Größe und Gestalt des die magneto-elektrischen Ströme in die Flüssigkeit führenden metallenen Leiters auf diese Ströme ausüben. Er bemerkt, daß die metallenen Leiter, welche, wenn sie Streifen oder Drähte darstellen, reichlich Gas entwickeln, unter sonst gleichen Umständen wenig oder gar keine Gasentwicklung hervorbringen, wenn sie Platten von etwas beträchtlicher Größe bilden, z. B. wenigstens von 4 bis 8 Quadratcentimeter Oberfläche. Um diese Erscheinung zu studiren, brachte er saure Lösungen von verschiedener Concentration in die Kette einerseits mittelst einer Platinplatte, die er mehr oder weniger in die Flüssigkeit eintauchte, und andererseits mittelst eines Platindrahts, welchen man zur Auffangung des an ihm entwickelten Gases mit einer Röhre umgeben konnte. Die Feder des Metallthermometers war mit in der Kette. In dem Maasse als die Platte tiefer in die Flüssigkeit eingetaucht wurde, entwickelte sich weniger Gas an derselben, während doch, wie es das Thermometer zeigte, eine Temperatur-Erhöhung, und an dem Draht eine starke Gasentwicklung stattfand. Wenn die Berührungsfläche zwi-

schen der Platte und der Flüssigkeit so groß gemacht war, daß an der Platte keine Gasentwicklung mehr stattfand (ihre Oberfläche betrug dann 450 Quadratmillimeter in Schwefelsäure, verdünnt mit dem 9fachen Volum des Wassers), so hatte man die Gränze des Anwuchses in der Intensität des durchgelassenen Stromes erreicht. Selbst wenn man dann die Platte zwei oder vier Mal tiefer eintauchte, bekam man weder mehr Wärme im Thermometer, noch mehr Gas am Draht. Als man den Platindraht durch eine zweite Platinplatte ersetzte, und dieser eine Berührungsfläche von 450 Quadratmillimeter gab, fand weder an der einen, noch an der andern eine Gasentwicklung statt, und das Maximum der vom Metallthermometer angezeigten Temperatur betrug 46° .

Bei einem andern Versuch, wo man eine noch mehr leitende Flüssigkeit und Platinplatten von noch größerer Oberfläche anwandte, gelang es, die Temperatur in der Thermometerfeder bis 93° zu steigern, ohne daß der Strom, der diese Wirkung gab, die geringste Zersetzung in dem von ihm durchströmten Wasser hervorgerufen hätte.

Aus Vorstehendem scheint zu folgen, daß der Strom die chemischen Wirkungen, wie die Wärmewirkungen, nur hervorbringt, sobald er in seinem Laufe gehindert ist, und nur in den Punkten, wo er dieses Hinderniß (*gêne*) erfährt. Und da bei den voltaschen Säulen die erzeugte Elektrizitätsmenge so beträchtlich ist, daß sie nie oder wenigstens sehr selten ganz durch die die Pole verbindenden Leiter strömen kann, so begreift man, warum, wenn diese Leiter Flüssigkeiten sind, wie groß man auch die in die eingetauchten Metallflächen nehme, der Strom immer ein Hinderniß erfährt und zu einer chemischen Zersetzung Anlaß giebt. Bei den magneto-elektrischen Strömen, die an sich eine viel geringere Intensität haben, kann man dagegen leicht die Gränze erreichen, jenseits welcher sie beim Uebergang von Me-

tallflächen in Flüssigkeiten kein Hinderniß mehr erleiden, und dieser Umstand erklärt auch, weshalb die Dazwischensetzung einer oder mehrer Scheideplatten die Leichtigkeit ihres Durchgangs nicht verringert.

Die gleichzeitige Anwendung von flüssigen und metallischen Leitern, welche den Gegenstand des §. 5 ausmacht, zeigt einige, besonders in Bezug auf die Theorie der Elektrizität, interessante Phänomene. Der mittelst zwei großer Platinplatten durch gesäuertes Wasser geleitete Strom, erhob die Thermometerfeder, die mit in die Kette gebracht worden, auf 82° . Ohne das Wasser zu entfernen, wurden die beiden Platinplatten durch einen Metalldraht verbunden, so daß der Strom, um zur Thermometerfeder zu gelangen, zwei Wege statt eines einschlagen konnte, den durch die Flüssigkeit, welchen er vorhin hatte, und den durch den Metalldraht. Wenn der Draht von Silber war, $0^{\text{mm}},5$ dick und 45 Centimeter lang, so änderte dieser doppelte Weg nichts an der Wirkung des Stroms; er fuhr fort, die Thermometerfeder bis 82° zu erwärmen. Wenn man aber dem Draht eine größere Länge gab, so sah man die Temperatur der Feder sich senken, und, bei einer Länge des Drahts von 4 Meter, auf das Minimum von 67° gelangen. Verlängerte man nun den Draht noch weiter, so erhitzte sich die Feder wieder stärker, und so kam sie, bei einer Drahtlänge von 12 Meter, abermals auf 82° .

Die vorstehenden Resultate und andere derselben Art, die man bei Anwendung von Leitern von anderer Natur und anderen Dimensionen erhielt, erlauben die Aufstellung folgender zwei Sätze:

1) Daß ein Strom, der gleiche Richtung mit einem zweiten hat, die Intensität dieses zweiten verstärken oder schwächen kann, je nach dem Verhältniß der Wege, welche sie beide von einem gemeinschaftlichen Punkte ab bis zu demselben Punkte hin durchlaufen haben.

2) Dafs, um gleiche Wirkungen mit dem einen Strom, der immer denselben Weg durchläuft, hervorzu-
bringen, der von dem andern Strom durchlaufene Weg
desto länger seyn muß, je besser leitend er ist.

Man begreift leicht, dafs die oben beschriebenen
Erscheinungen wahre Interferenzphänomene sind, welche
zu der Annahme nöthigen, dafs der elektrische Strom
sich mittelst sehr langer Undulationen fortpflanzt, mit-
telst Undulationen, deren Länge desto beträchtlicher
ist, als das Mittel, worin die Fortpflanzung geschieht,
besser leitet.

Die gewöhnlichen voltaschen Ströme können nicht
zu solchen Erscheinungen Anlafs geben, weil die Quelle,
aus welcher sie entspringen, eine solche Intensität be-
sitzt, dafs die Hinzufügung eines zweiten Leiters, statt
eine Vertheilung der nämlichen Elektrizitätsmenge zwi-
schen diesem und dem ersten Leiter zu bewirken, den
Ausflufs einer beträchtlicheren Menge Elektrizität veran-
lafst, wodurch dann die Resultate nicht mehr vergleich-
bar sind.

Der §. 6 ist eigenthümlichen Erscheinungen gewid-
met, die sich an der Oberfläche der Metalle zeigen, wel-
che magneto-elektrische Ströme in einen flüssigen Lei-
ter führen. Zersetzt man gesäuertes Wasser mittelst die-
ser Ströme, indem man sie durch zwei Platindrähte in
die Flüssigkeit leitet, so sieht man die Gasentwicklung,
welche anfangs sehr bedeutend war, allmählig abnehmen
und darauf ganz erlöschen. Indefs haben die Ströme
nichts an ihrer Intensität verloren; im Gegentheil sind
sie stärker geworden, wie es die Temperatur der in die
Kette gebrachten Thermometerfeder beweist.

Untersucht man die Platindrähte, wenn die Gasent-
wicklung an ihnen aufhört, so findet man sie bedeckt
mit einer schwarzen dicken Schicht, welche nichts ande-
res ist als sehr zertheiltes metallisches Platin. Man kann

sich davon auf mehrfache Weise überzeugen, besonders dadurch, daß ein mit solcher Schicht überzogener Draht die Fähigkeit besitzt, Knallgas zu entzünden.

Gold und *Palladium* zeigen unter denselben Umständen die nämlichen Erscheinungen, wie das Platin; auch sie bedecken sich, allein schneller als letzteres, mit einer Schicht sehr zertheilten Metalls, welches die nämlichen Eigenschaften besitzt. Gleiches gilt von den Metallen, die von den leitenden Lösungen angegriffen werden, z. B. von *Silber*, *Kupfer* und *Blei*.

Diese Gase, welche sich entwickelten, wenn man einen magneto-elektrischen Strom mittelst Platin- oder Golddrähte in verschiedene Lösungen führte, wurden sorgfältig aufgefangen und gemessen. Die Analyse dieser Gase zeigte, daß sie immer Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniß der Wasserbildung waren, was abermals beweist, daß der Ueberzug fein zertheiltes Metall, ohne Beimengung von Oxyd, war. Ueberdies bemerkte man, daß in dem Maasse als das Volum der entwickelten Gase abnahm, die in der Kette befindliche Thermometerfeder eine höhere Temperatur erlangte, und daß sie nicht eher das Maximum der Temperatur erreichte als bis keine Gasentwicklung mehr stattfand. Dann war der Strom auf dem Maximum seiner Intensität. Die verschiedenen Lösungen, welche dem Versuche unterworfen wurden, zeigten in Bezug auf die entwickelte Gasmenge und die von der Thermometerfeder erlangte Temperatur recht sonderbare Unterschiede. Im Allgemeinen standen diese beiden Erscheinungen, was ihre Intensität betrifft, im umgekehrten Verhältniß zu einander.

Der Verfasser beschließt seine Abhandlung mit der Untersuchung zweier innig zusammenhängenden Fragen.

Die erste besteht darin, zu wissen, ob die Abwesenheit von Gas bei Hinführung magneto-elektrischer Ströme durch einen flüssigen Leiter, sey es mittelst zweier mit einer Schicht sehr zertheilten Metalls bedeckter Drähte,

oder mittelst zweier sehr großer Platten, davon herrühre, daß entweder wirklich keine Zersetzung stattfindet, oder daß die aus der Zersetzung herrührenden Gase, Sauerstoff und Wasserstoff, fast gleichzeitig an den Metallflächen anlangen, und sich durch den Einfluß dieser Flächen wieder verbinden. Einige in der Abhandlung angeführte Thatsachen scheinen die zweite Meinung zu unterstützen, welche indess, besonders bei den Platten, weniger wahrscheinlich als die erste erscheint.

Die zweite Frage betrifft die Ursache, welche bewirkt, daß sich bei den vorher erwähnten Versuchen die Metalle mit einer Schicht sehr zertheilten Metalls bekleiden. Rührt diese Wirkung daher, daß Sauerstoff und Wasserstoff sich abwechselnd an der Oberfläche der Metalle entwickeln, und die Metalle dadurch eine Reihe so oft wiederholter Oxydationen und Desoxydationen erleiden, daß zuletzt ihr Zusammenhang aufgehoben wird? Diese Erklärung, welche auf die oxydirbaren Metalle und selbst auf das Gold anwendbar wäre (auch die Wirkung des Platinschwamms und überhaupt aller fein zertheilten Metalle auf Knallgemische erklärte), kann sie auch für das Platin angenommen werden? Man müßte danu auch annehmen, daß es sich unter gewissen Umständen direct mit dem Sauerstoff zu verbinden vermöchte. Oder könnte nicht die sehr rasche Folge von instantanen und abwechselnd entgegengesetzten Strömen in dem Augenblick, wo diese Ströme aus dem Metall in die Flüssigkeit übergehen, so heftige Erschütterungen bewirken, daß dadurch allmählig eine Ablösung der Theilchen von den Metallflächen erfolgte? Diese Ursache, wenn sie auch nicht die alleinige wäre, könnte doch wenigstens mit beitragen zur Entstehung des Phänomens. Was diese letzte Muthmaßung zu bestätigen scheint, ist der Umstand, daß die zähsten Metalle, Platin und besonders Eisen, dieser Desagregation am meisten widerstehen. Ueberdies können diese Erschütterungen sicht-

bar gemacht werden, besonders beim Quecksilber, welches, wenn es magneto-elektrische Ströme in eine Flüssigkeit leitet, keine Desagregation seiner Oberfläche erleidet, da es flüssig ist, sondern außerordentlich lebhaft Vibrationsbewegungen, die weit charakteristischer und weit allgemeiner sind, als die, welche es zeigt, wenn es als negativer Pol bei einem voltaschen Strome dient. Man sieht auch ringsum die Metalldrähte, besonders um Silberdrähte, wenn sie in eine Flüssigkeit tauchen und darin magneto-elektrische Ströme leiten, eine Reihe von Vibrationen, welche von dem eingetauchten Drahtstück ausgehen und sich in die Flüssigkeit fortpflanzen. Gold- und Silberdrähte zeigen diese Erscheinung nur, wenn sie mit einer recht dicken Schicht ihrer zertheilten Masse bekleidet sind. Auch müssen die Ströme, damit die Erscheinung sichtbar werde, einander mit nicht zu großer Schnelligkeit folgen.

Nachdem der Verfasser darauf hingedeutet, daß diese letzteren Thatsachen, im Verein mit der oben beschriebenen Art von Interferenz der elektrischen Ströme, die Meinung von einer undulatorischen Fortpflanzung derselben verstärken, verspricht derselbe, zu versuchen, mittelst so genauer Instrumente als er sich wird verschaffen können, die Resultate noch genauer, als er bisher gethan, numerisch zu vergleichen und die Länge der Elektricitätswellen zu messen.

XIII. *Ueber die thermo-elektrischen Funken;* *von Hrn. C. Wheatstone.*

(*Phil. Mag. Ser. III Vol. X p. 414.*)

Auf die Nachricht, daß es Hrn. Linari, Professor an der Universität zu Siena, gelungen sey, mittelst eines schrau-

schraubenförmigen Drahts und eines temporären Magneten einen elektrischen Funken aus dem Zitterrochen zu erhalten, kam der Ritter Antinori, Director des Museums in Florenz, auf den Gedanken, es möge sich wohl auch durch Anwendung derselben Mittel ein Funken aus der thermo-elektrischen Kette erhalten lassen. Die Anstellung eines Versuchs bestätigte diese Vermuthung vollkommen. Bisher ist kein Bericht von den ursprünglichen Versuchen des Hrn. Antinori zu uns gelangt; allein Hr. Linari, dem er früher seine Resultate mitgetheilt hatte, wiederholte sie sogleich, und veröffentlichte sie in No. 50 des *L'Indicatore Sanese* vom 13. Dec. 1836 ¹⁾ und noch folgende Beobachtungen von sich dazu:

1) »Mit einem Apparat, bestehend aus temporären Magneten und elektro-dynamischen Spiralen, deren Draht 505 Fufs lang war, erhielt er mit einer thermo-elektrischen Säule, nach Nobili's Construction aus 25 Elementen bestehend, einen glänzenden Funken, der selbst bei hellem Tageslicht sichtbar war.«

2) »Mit einem 8 Fufs langen Draht, zu einer einfachen Schraube aufgerollt, erschien der Funke beständig im Dunkeln bei jeder Unterbrechung des Stroms. Mit einem 15 Zoll langen Draht sah er ihn selten, doch deutlich, und, mit einer doppelten Säule, selbst wenn der Draht nur 8 Zoll lang war. In allen diesen Fällen wurde der Funke nur bei Unterbrechung des Stroms beobachtet, wie sehr auch die Länge des Drahts mochte verringert worden seyn.«

3) »Die Säule, obgleich aus so wenigen Elementen bestehend, und nur so geringen Temperaturdifferenzen, wie die von schmelzendem Eise und siedendem Wasser,

1) Das Stück der gedachten Zeitung ist auch mir, von unbekannter Hand, zugesandt worden. Da indess die ganze Nachricht im letzten Heft keinen Platz mehr fand, so wurde nur die daselbst, S. 642, befindliche Notiz mitgetheilt, die wenigstens die Hauptdata der Arbeiten der italienischen Physiker enthält. P.

ausgesetzt, zerlegte dennoch Wasser leicht. Bei Anwendung kurzer Drähte mit oxydirbaren Enden wurde der Wasserstoff nur an einem der Pole zersetzt.«

4) »Ein Gemenge von Kochsalz und salpetersaurem Silberoxyd, mit Wasser benetzt und zwischen zwei horizontale, mit den Drähten der Säule verbundene Goldplättchen gebracht, gab, nachdem die Säule gewirkt hatte, deutliche Anzeigen von wiederhergestelltem Silber an der Platte, die dem Antimon zunächst lag.«

5) »Eine unmagnetische Nadel, in den zu einer dichten Schraube aufgerollten Draht der Kette gelegt, wurde durch den Strom gut magnetisirt.«

6) »Unter der Wirkung desselben Stroms wurde das Phänomen der Pulsirung des Quecksilbers deutlich beobachtet.«

Das Interessante dieser Versuche veranlafste mich, einen Versuch zur Bestätigung der Haupt-Resultate zu machen. Die von mir angewandte thermo-elektrische Kette bestand aus 33 Elementen von Wismuth und Antimon, in Form eines cylindrischen Bündels von $\frac{3}{4}$ Zoll Durchmesser und $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge. Die Pole dieser Säule werden durch zwei dicke Drähte verbunden mit einer Spirale von Kupferstreifen, 50 Fufs lang und 1,5 Zoll breit, deren Windungen durch braun Papier und Seide isolirt waren. Eine Seite der Säule wurde durch eine in ihrer Nähe aufgehängte Masse rothglühendes Eisen erhitzt, und die andere durch Eintauchung in Eis kalt gehalten. Zwei starke Drähte bildeten die Verbindung zwischen den Polen der Säule und dem Schraubendraht, und diese ward beliebig unterbrochen in einem Napf mit Quecksilber zwischen einem Ende der Spirale und einem jener Drähte. So wie die Berührung unterbrochen wurde, erschien ein kleiner, aber selbst im Tageslicht deutlicher Funke. Die Professoren Daniell, Henry und Bache halfen beim Versuch, und waren alle gleichmäfsig von der Wirklichkeit der Erscheinung überzeugt.

Bei einem anderen Versuch zur Erlangung des Funkens wurde derselbe Schraubendraht mit einer kleinen Säule von 50 Elementen verbunden; dieß Mal waren Dr. Faraday und Prof. Johnston zugegen, und überzeugten sich von der Thatsache. Bei Verknüpfung zweier solcher Säulen, so daß die ähnlichen Pole mit demselben Draht verbunden waren, wurde der Funke noch heller gesehen.

Hrn. Antinori's Versuch ist also eine wahre Bereicherung unserer Kenntnisse von den elektrischen Erscheinungen, und obgleich das Resultat keineswegs un erwartet war, so liefert es doch ein bisher fehlendes Glied zur Kette der experimentellen Beweise, welche darzutun scheinen, daß Elektrizität, aus welcher Quelle sie auch herstamme, ähnlich ist in ihrer Natur und ihren Wirkungen, ein Schluss, der durch die neueren Entdeckungen Faraday's mehr als wahrscheinlich gemacht ist. Die eben beschriebenen Wirkungen des durch die thermo-elektrische Säule erhaltenen elektrischen Stroms werden ohne Zweifel durch Diejenigen, denen dazu der erforderliche Apparat zu Gebote steht, leicht vergrößert werden können ¹⁾. Wenn eine Säule von so kleinen Dimensionen schon solche Wirkungen thut, ist zu erwarten, daß sie sich durch geeignete Vorbereitungen bis zu denen der gewöhnlichen voltaschen Säule steigern lassen ²⁾.

- 1) Einer brieflichen Nachricht zufolge gehört die Hervorbringung eines thermo-elektrischen Funkens auch jetzt schon zu den Versuchen, die man täglich zu London, in der Adelaide-Gallerie, öffentlich vor einem großen Publicum ausführt. P.
- 2) Hr. Wheatstone giebt nun einen kurzen Abriss von der, die chemischen Wirkungen der thermo-elektrischen Säule betreffenden Arbeit des Hrn. Botto, die bis dahin in England unbekannt war. Wir haben dieselbe bereits in diesen Annalen, Bd. XXVIII S. 238 mitgetheilt.

Nach allen diesen Bereicherungen der Elektrizitätslehre läßt sich nun die früher (Ann. Bd. XXIX S. 372) von Hrn. Faraday entworfene »Tafel über die Wirkungen, welche den Elek-

XIV. *Ueber die Erregung thermo - elektrischer Ströme zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen; von Thomas Andrews,*

Professor der Chemie an der Royal Institution zu Belfast.

(*Phil. Mag. Ser. III Vol. X p. 433.*)

Die interessante, von Faraday gemachte Entdeckung des starken Leitvermögens gewisser geschmolzenen Salze für voltasche Elektricität, liefs mich vermuthen, dafs ähnliche Ströme, wie die von Seebeck entdeckten thermo-elektrischen, erzeugt werden möchten, wenn man diese Salze mit Metallen in Berührung setzte. Nachdem ich diese Vermuthung bestätigt gefunden, und an den so erzeugten Strömen einige merkwürdige Eigenschaften beobachtet hatte, unterwarf ich sie einer sorgsamten Untersuchung, deren Resultate den Gegenstand des vorliegenden Aufsatzes ausmachen.

Zur Entdeckung der Anwesenheit eines elektrischen Stroms gebrauchte ich ein sehr empfindliches Galvano-

tricitäten verschiedener Abkunft gemein sind folgendermassen ergänzen, wenn man die sicher nachgewiesenen Wirkungen mit +, die zweifelhaften mit ? und die noch nicht untersuchten mit — bezeichnet:

	Voltasche Elektricität	Gemeine Elektricität	Magneto- Elektricität	Thermo- Elektricität	Thierische Elektricität
Physiologische Wirkung	+	+	+	+	+
Ablenkung der Magnethadel	+	+	+	+	+
Magnetisirung	+	+	+	+	+
Funken	+	+	+	+	+
Wärmeerregung	+	+	+	+	+
Anziehung und Abstofsung	+	+	+	+	+
Entladung durch heisse Luft	+	+	+	+	+
Wahre elektro-chemische Wirkung . . .	+	+	+	+	+

meter, von Hrn. Gourjon in Paris für mich verfertigt, in welchem der Kupferdraht fast 3000 Windungen um die untere Nadel macht, und das System beider Nadeln so vollkommen astatisch wie möglich ist. Indefs wird ein Galvanometer von 20 bis 30 Windungen mit astatischen Nadeln empfindlich genug seyn, um entschiedene Anzeigen von dem Daseyn der hauptsächlichsten Ströme zu geben, die ich hier beschreiben werde.

Nachdem ich zwei gleiche Platindrähte (wie sie zu Löthrohrversuchen gebraucht werden), mit den Enden des Kupferdrahts des eben beschriebenen Galvanometers verbunden hatte, schmolz ich auf dem freien Ende eines der Platindrähte ein Boraxkügelchen an der Flamme einer Weingeistlampe, und brachte den zweiten Draht, stärker erhitzt als der erste, in Berührung mit dem geschmolzenen Kügelchen. Sogleich wurde die Nadel mit großer Heftigkeit bis an's Ende der Skale getrieben. Die Richtung des Stromes ging, wie es die Ablenkung der Nadel zeigte, von dem heißeren Platindraht durch das geschmolzene Salz zu dem kälteren Draht. Ein bleibender elektrischer Strom in derselben Richtung wurde erhalten, wenn man die Kugel zwischen beiden Drähten schmolz, und die Weingeistflamme so anbrachte, daß die Drähte an den Berührungspunkten mit dem Salz ungleiche Temperaturen erhielten.

Um zu sehen, ob der Strom stark genug sey, durch gesäuertes Wasser zu gehen, wurde eine Säule Wasser (dem einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt waren) von der Länge eines halben Zolls in die Kette getaucht. Als das Kügelchen wie zuvor geschmolzen worden, wich die Nadel noch 80° bis 90° , doch weniger heftig als bei Anwendung eines ganz metallenen Bogens. Mit kohle-saurem Natron, statt des Boraxes genommen, wurden ähnliche, aber kräftigere Ströme erhalten.

Mein erster Versuch, chemische Zersetzungen mittelst dieser Ströme zu erhalten, war erfolglos, da die

gewöhnliche Form des Apparats angewandt wurde; als ich aber Pole von ungleich großen Flächen anwandte, wurde der Zweck endlich erreicht ¹⁾. Ein Stück Fliefs-

- 1) Der Einfluss der Flächengröße der Pole auf die Sichtbarkeit der Trennung der Elemente eines Elektrolyten ist höchst merkwürdig. Nach Faraday's Beobachtung erscheint nicht eine Gasblase auf Platinplatten, welche, in verdünnte Schwefelsäure gestellt, an einer durch dieselbe Säure geladenen einfachen voltaschen Kette aus Zink und Platin die Pole bilden; und daraus hat dieser ausgezeichnete Physiker geschlossen, daß die Spannung eines solchen Stroms zu schwach sey, um eine Wasserversetzung zu bewirken. Bei Wiederholung und Abänderung dieser Versuche fand ich, daß, wenn statt der Platinplatten zwei feine Platindrähte angewandt werden, ein gleich negatives Resultat erhalten wird, daß aber, wenn man als einen der Pole eine Platinplatte von bedeutender Größe in die Flüssigkeit stellt und einen dünneren Draht als den andern, ein kleiner Strom von Gasblasen vom dem Draht ausgeht, aber nach einiger Zeit aufhört. Man erhält jedoch leicht eine neue Menge Gas, entweder wenn man die Oberfläche des breiten Pols vergrößert, oder wenn man ihn herausnimmt und glüht, oder wenn man die Richtung des Stromes umkehrt.

Diese Resultate scheinen sich folgendermaßen genügend zu erklären. Wenn die Pole beide gleiche Oberfläche darbieten, werden die Gase im Entstehungszustande von der umgebenden Flüssigkeit gelöst. Wenn aber die Oberflächen der Pole ungleich sind, ist die Lösung der Gase durch den breiteren Pol bedeutend erleichtert; der daselbst abgeschiedene Bestandtheil des Wassers wird gelöst, während der andere Bestandtheil an dem Draht, der den gegenüberstehenden Pol bildet, in Gasform entwickelt wird.

In der That hat schon Beequerel aus dem Umstande, daß die Platten Polarität erlangen, ganz richtig geschlossen, daß bei diesem Faraday'schen Versuche müsse Wasser zersetzt worden seyn. Der Widerstand, welchen der Strom in seinem Uebergange durch die von der Platinplatte erlangte Polarität erfährt, ist es, der bewirkt, daß die Gase sich bald nicht mehr in größerer Menge entwickeln, als sie vom Wasser gelöst werden; und das Wiederauftreten derselben unter den zuvor angegebenen Umständen ist eine offenbare Folge von der wohlbekannten Eigenschaft der polarisirten Platten.

Bei Anwendung eines ähnlichen Kunstgriffs kann eine Lö-

papier, auf jeder Seite ein Viertel-Quadratzoll groß, wurde mit Jodkalium-Lösung getränkt und auf eine Platinplatte gelegt, welche mit einem der zu den früheren Versuchen angewandten Platindrähte in metallischer Berührung stand. Das Ende des andern, die Kugel berührenden Drahtes wurde auf das Fließpapier gelegt, und die Flamme der Lampe so geleitet, daß der letztere der kältere der Drähte war, zwischen denen die Kugel von Borax oder kohlensaurem Natron geschmolzen wurde. In dieser Vorrichtung stellte also die Platinplatte den negativen Pol vor, und das Ende des auf das Fließpapier gelegten Drahts den positiven Pol. Sobald die Kette geschlossen wurde, fand eine reichliche Ablagerung von Jod unter dem Platindraht statt. Als ein ähnlicher Platindraht statt der Platte an der negativen Seite genommen wurde, war die Wirkung entweder Null oder kaum wahrnehmbar.

Nun wurde eine zusammengesetzte Vorrichtung gebildet, indem man eine Reihe von Platindrähten auf Trägern in einer Linie neben einander stellte und die gegenüberliegenden Enden durch angeschmolzene Boraxkügelchen verband. Die Kügelchen und Drähte waren genau denen ähnlich, welche man zu Löthrohrversuchen gebraucht. Unter jedes Kügelchen wurde eine Wein-

sung von schwefelsaurem Natron mittelst eines einzigen durch Chlornatrium-Lösung geladenen Plattenpaares von Zink und Platin zersetzt, und die Gegenwart der freien Säure oder des freien Alkali durch Lackmus- oder Kurkumäpapier dargethan werden. Um daher in schwierigen Fällen zu entdecken, ob ein elektrischer Strom fähig sey, Wasser oder eine andere Substanz zu zerlegen, muß man Pole mit sehr ungleicher Oberfläche anwenden, und am vollkommensten wird dieß bewirkt, wenn man eine nach Wollaston's Weise geschützte Spitze einem dicken Draht gegenüberstellt. (Vergl. damit die Erfahrungen De la Rive's, S. 154 dieses Hefts, so wie die von Matteucci (Ann. Bd. XXXIX S. 401) und die älteren von Marianini (Annalen, Bd. XVIII S. 286.) P.)

geistflamme gestellt, und zwar so, daß die in dasselbe reichenden Drähte ungleiche Hitze bekamen, auch wurde von jedem Drahte das entsprechende Ende in höherer Temperatur gehalten, damit der Strom die ganze Reihe in gleicher Richtung durchlief. Bei Verbindung der Enden von vier Elementen (*cells*) dieser Vorrichtung mit einem Apparat zur Wasserzersetzung, in welchem die Pole aus einem dicken Platindraht und einer geschützten Platinspitze bestanden (beide in verdünnte Schwefelsäure getaucht), erschienen alsbald sehr kleine Gasblasen an der geschützten Spitze, und stiegen, sich langsam von ihr ablösend, in der Flüssigkeit empor. Sie erschienen, in was für einer Richtung der Strom auch überging, doch viel reichlicher; wenn die Spitze negativ und der Draht positiv war. Mit bloß zwei Elementen wurden ähnliche Blasen in sichtbarer Weise an der geschützten Spitze erhalten; allein in so außerordentlich kleiner Menge, daß sie sich nicht mehr von ihr ablösten.

Mit einer Vorrichtung von 20 Elementen wurde, wenn man die Pole auf die Zunge legte, eine zweifelhafte Empfindung auf ihr hervorgebracht; allein ein Funke war nicht sichtbar, wiewohl der Strom durch einen schraubenförmig um einen Eisenstab aufgerollten Kupferdraht geleitet, und der Contact mittelst eines Rotationsapparats sehr rasch unterbrochen ward. Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Lampen nicht geschützt waren, und daß es unmöglich ist, eine solche Zahl von neben einander brennenden Weingeistflammen so stetig zu machen, daß sie alle Kügelchen und Drähte zu gleicher Zeit und in der erforderlichen Weise erhitzen. Mit einem größeren und vollkommeneren Apparat würde man ohne Zweifel einen Funken erhalten.

Die in die Boraxperlen gesteckten Enden der Platindrähte zeigten, nachdem sie zu diesen Versuchen gedient hatten, durchaus keine Spur von erlittener chemischer Einwirkung. Ihr Glanz hatte nicht gelitten, und

ihre Kanten waren noch scharf und wohl begränzt, nicht im Geringsten abgerundet. Um die Abwesenheit einer chemischen Action noch sicherer darzuthun, wurde ein sehr feiner Platindraht zu dem in der Boraxperle am stärksten zu erheizenden Draht genommen, und die Kette durch einen Metaldraht geschlossen. Es zeigte sich mehre Stunden lang ein ununterbrochener Strom, ohne dafs in den Drähten oder dem Borax eine Veränderung sichtbar gewesen wäre. Mit kohlenisaurem Natron, statt des Boraxes, war das Resultat dasselbe. Wenn man bedenkt, dafs dieser Strom, bei Leitung durch eine Jodkalium-Lösung (wobei sogar der gröfste Theil des Stroms unterbrochen ist), in wenigen Secunden eine wahrnehmbare Ablagerung von Jod veranlafst haben würde, so ist es unmöglich zu glauben, dafs derselbe Strom durch eine chemische Wirkung auf einen der Platindrähte hätte eine längere Zeit unausgesetzt erzeugt werden können, ohne dafs auf der Metallfläche eine merkliche Veränderung vorgegangen wäre. Ueberdies ist bekannt, dafs Platin, unter gewöhnlichen Umständen, keine Einwirkung auf geschmolzenes bor- oder kohlenisaures Natron ausübt.

Gewifs ist es sehr interessant, kräftige chemische Verwandtschaften blofs dadurch überwältigt zu sehen, dafs man zwei Metaldrähte mit einem geschmolzenen Salz, auf welches sie keine (chemische) Wirkung ausüben, in verschiedenen Temperaturen in Berührung bringt. Die Richtung des Stroms wird nicht durch die Gröfse der Berührungsfläche der Drähte bedingt, sondern nur allein durch den Temperatur-Unterschied, wie durch sorgfältige Versuche ermittelt wurde.

Aehnliche Resultate wurden erhalten, als man, statt des Boraxes, andere geschmolzene Salze, wie kohlenisaures Kali, Chlorkalium, Jodkalium, schwefelsaures Natron, Chlorstrontium u. s. w., anwandte. Selbst mit Borsäure, welche, nach Faraday, ein unvollkommener Leiter der voltaschen Elektricität ist, gelang es, wenn

die Kette durch Metalldrähte geschlossen wurde, die Galvanometernadel um 40° abzulenken. Die Richtung des Stroms war dieselbe wie beim Borax.

Um die Intensität dieser Ströme mit den durch chemische Action hervorgebrachten zu vergleichen, wurden ein Galvanometer und eine hydro-elektrische Kette mit in den Kreis der thermo-elektrischen gebracht, und die Verbindungen so vollzogen, daß der vom geschmolzenen Salz entwickelte Strom dem der voltaschen Kette entgegenwirken mußte. Die Art der Ablenkung der Nadel mußte also den stärkeren Strom anzeigen. Bei Vergleichung dieser Ströme mit verschiedenen hydro-elektrischen Combinationen schienen sie, wenn vollständig entwickelt, eine etwas größere Stärke zu haben als die eines in verdünnte Salpetersäure oder Schwefelsäure getauchten einfachen Plattenpaares von Silber und Platin. Hatte die Salpetersäure eine solche Stärke, daß sie das Silber rasch auflöste, so war aber der voltasche Strom der stärkere.

Es blieb nun noch der Fall zu untersuchen, wo statt eines oder beider Platindrähte andere Metalle genommen waren. Hierbei entsprangen aber oft aus der Schmelzbarkeit und leichten Oxydirbarkeit vieler Metalle bedeutende Schwierigkeiten.

Bei Ersetzung der Platindrähte durch Palladiumdrähte wurden in jeder Hinsicht ähnliche Ströme erhalten.

Wenn Platin durch eine geschmolzene Perle von Soda oder Borax verbunden wurde mit Palladium oder Gold oder Silber, so ging der Strom immer vom Platin durch das geschmolzene Salz zu dem andern Metall, vorausgesetzt, daß das Platin die höhere Temperatur hatte. War das Palladium heißer als das Platin, so ging der Strom umgekehrt, d. h. vom Palladium zum Platin. Bei Anwendung einer Perle von Soda oder Borax war es schwierig das Gold oder das Silber, ohne Schmelzung, einer höheren Temperatur auszusetzen als das Platin. Wenn man aber eine schmelzbarere Masse anwandte,

z. B. ein Gemisch von kohlensaurem Kali und Natron, so bekam man mit Leichtigkeit einen Strom vom Silber oder Gold zum Platin, so lange die ersteren Metalle höher in Temperatur gehalten wurden.

Diese Versuche beweisen, daß die Lage der Metalle in der thermo-elektrischen Skale keinen Einfluß auf die Richtung des Stromes ausübt, daß diese vielmehr gänzlich durch die relativen Temperaturen der Drähte bedingt wird.

Wenn das Platin in einer höheren Temperatur dem Kupfer gegenübergestellt und geschmolzener Borax oder geschmolzene Soda zwischen beide gebracht wurde, so ging der Strom bei sehr vielen Versuchen (mit einer oder zwei Ausnahmen) vom Platin durch das Salz zum Kupfer. Nur in dem Fall, wenn durch die Wirkung der Flamme eine sehr rasche Bildung und Lösung von Kupferoxyd stattfand, wurde ein umgekehrter Strom erhalten; wenn aber die chemische Action nicht sehr bedeutend war, ging der Strom immer vom Platin aus. Auch mit Borsäure, statt des Boraxes, wurde ein Strom in derselben Richtung erhalten. Diese Resultate sind um so interessanter, als sie auf's Deutlichste beweisen, daß eine chemische Action nicht die Ursache dieser Ströme seyn kann; denn sonst hätte in diesem Fall das Platin das angegriffene Metall seyn müssen.

Bei Ersetzung des Kupfers durch Eisen fand eine heftige chemische Action statt; der Borax oder die Soda wurde von gelöstem Eisenoxyd dunkel und trübe, und die Richtung des Stroms ging im Allgemeinen vom Eisen zum Platin, selbst wenn das letztere viel heißer war als das erstere. Als ich jedoch eine kleine Kugel von Borax oder Soda in der Reductionsflamme auf dem Eisendraht schmolz, und einen heißen Platindraht mit ihr in Berührung brachte, erhielt ich einen Strom vom Platin zum Eisen. Allein der Versuch ist schwierig auszuführen und gelingt selten.

Wenn Platin einem der folgenden Metalle, d. h. Antimon, Blei, Zink und Zinn, gegenübergestellt wurde, war es einigermaßen schwierig, selbst ein Gemisch von kohlensauren Alkalien in vollständigem Flufs zu erhalten, wenn das Platin rothglühte, während das andere Metall sich fast auf seinem Schmelzpunkt befand. Der Strom ging jedesmal vom Platin durch das geschmolzene Salz zu dem andern Metall. In diesen Fällen war es offenbar unmöglich die Temperatur der Metalle umzukehren. Wenn das eingeschaltete Kugelchen aus chlorsaurem Kali bestand, ging der Strom immer vom oxydirbaren Metall zum Platin, allein hiebei war die chemische Action sehr beträchtlich. Bei den edlen Metallen hatte der Strom mit chlorsaurem Kali dieselbe Richtung wie mit andern geschmolzenen Salzen.

Aus den obigen Versuchen erhellt, dafs, wenn ein geschmolzenes Salz, welches ein Elektricitätsleiter ist, mit zwei Metallen von verschiedener Temperatur in Berührung gebracht wird, immer ein elektrischer Strom entsteht, und dafs, wenn keine chemische Action störend einwirkt, die Richtung des Stroms nicht durch die Natur des Salzes oder Metalles bedingt wird, sondern immer von dem heifseren Metall durch das geschmolzene Salz zu dem kälteren Metall geht. Dieser Strom hat immer eine geringere Intensität als der hydro-elektrische, welcher von einer Zink- und Platinplatte erregt wird; allein er ist bedeutend intensiver als die gewöhnlichen thermo-elektrischen Ströme, und zersetzt Wasser und andere Elektrolyte mit grofser Leichtigkeit. Die Quelle dieses Stroms ist wahrscheinlich keine andere als der Contact zwischen dem heifsen Metall und dem geschmolzenen Salz, und derselbe scheint einen desto stärkeren elektrischen Strom erzeugen zu können, als die Temperatur des Berührungspunktes höher ist. Dieser Ansicht gemäfs werden an den Berührungsstellen beider Metalle mit dem geschmolzenen Salz entgegengesetzte

Ströme erregt; allein der an dem heifseren Punkt erzeugte überwältigt wegen seiner gröfseren Intensität den andern, und daher werden nur seine Wirkungen wahrnehmbar. Ganz dasselbe geschieht, wenn die Stellen, wo zwei Metalle in einem ganz metallischen Bogen zusammengefügt sind, ungleichen Temperaturen ausgesetzt werden. Dafs dieser Strom die blofs zwischen Metallen erregten an Stärke übertrifft, rührt vermuthlich davon her, dafs die beiden Elektricitäten an den Berührungsstellen, wo sie getrennt werden, wegen der geringeren Leitungsfähigkeit des geschmolzenen Salzes einen gröfseren Widerstand für ihre Wiedervereinigung finden.

Bisher habe ich nur die Ströme beschrieben, welche bei vollkommener Schmelzung des zwischen die Metalle gebrachten Salzes erregt werden; allein schon ehe das Salz wirklich geschmolzen ist, werden elektrische Ströme erzeugt, deren Richtung nicht mehr dem oben ausgesprochenen einfachen Gesetze folgt, sondern in der sonderbarsten und auffallendsten Weise schwankt. Nach einer langen und mühsamen Untersuchung sind meine Bemühungen zur Entdeckung der wesentlichen Bedingungen, auf welchen die Richtung dieser Ströme beruht, vollständig gescheitert, und ich werde für jetzt nur ein Paar Versuche beschreiben, welche die Complication dieser Untersuchung darthun, und vielleicht die Aufmerksamkeit Anderer auf diesen interessanten Theil der Electricitätslehre hinlenken werden. Bei der Untersuchung dieser Ströme mufs ein sehr empfindliches Galvanometer angewandt werden.

Ein kleiner Platinlöffel ward zum Theil mit geschmolzenem kohlensauren Natron gefüllt, und, mit sorgfältiger Vermeidung der metallischen Berührung, das Ende eines dicken Metalldrahts in das geschmolzene Salz getaucht. Wenn das Salz erkaltet war, wurden Draht und Löffel mit dem Galvanometer verbunden. Als der Löffel an seinem Boden durch eine kleine, in bedeutender

Entfernung darunter aufgestellte Weingeistflamme sehr mächtig erhitzt wurde, entstand ein Strom vom Löffel zum Draht oder von dem heißeren Metall zu dem kälteren. Dieser Strom war jedoch schwach, und liefs sich selten länger als wenige Minuten unterhalten. Bei Steigerung der Hitze am Boden des Löffels bis zur Schmelzung des Salzes daselbst, während der den kälteren Draht umgebende Theil des Salzes noch starr war, wurde ein kräftiger Strom erhalten, der vom Draht zum Löffel ging, d. h. vom kalten Metall zum heißen. Als die Temperatur des Löffels noch mehr gesteigert wurde, so dafs die ganze Masse des Salzes schmolz, war der Strom natürlich wieder umgekehrt, d. h. ging vom heißen Metall zum kalten. Interessant zu beobachten war es, wie heftig die Nadel dieserwegen bei der geringsten Bewegung der Flamme von einem Ende ihrer Skale zu dem entgegengesetzten übersprang.

Zu der Klasse der partiell geschmolzenen Salze gehört auch das Glas, welches dem zufolge ähnliche Veränderungen in der Richtung des Stromes zeigt. Wenn so z. B. ein Platindraht mit einer dünnen Glasschicht überzogen, und ein anderer Draht von höherer Temperatur mit dem Glase in Berührung gebracht ward, ging der Strom von dem kalten Metall durch das Glas in das heiße. Wenn eine dickere Glasschicht eingeschaltet wurde, ging der Strom zuerst vom heißen Draht in den kalten; allein bei Steigerung der Temperatur wurde ein Strom in entgegengesetzter Richtung erhalten. Schon Hr. Becquerel hat mittelst eines sehr empfindlichen Goldblatt-Elektroskops beobachtet, dafs, wenn Platindrähte von ungleicher Temperatur durch heißes Glas getrennt sind, sie Anzeigen von freier Elektricität geben, sobald der eine mit dem Boden und der andere mit dem Elektroskop verbunden ist. Allein der Hauptschluss, welchen er versucht aus dem Resultat dieses Experiments zu ziehen, ist sicher unrichtig, da er auf die Voraus-

setzung gegründet ist, daß der kältere Draht immer positive Elektricität gebe. Diefs ist, wie wir gesehen, nur wahr, wenn das Glas eine gewisse Dicke und eine gewisse Temperatur besitzt. Die hier angegebenen Bedingungen sind indess nicht die einzigen Umstände, welche auf die Richtung des elektrischen Stroms bei erhitztem Glase Einfluß haben; allein da meine Versuche noch nicht zu einem abgeschlossenen Resultat geführt haben, so enthalte ich mich sie weiter zu beschreiben.

Diese Ströme können auch erhalten werden, wenn man gewisse Minerale zwischen ungleich erhitze Drähte einschaltet. Glimmer z. B., zwischen Platindrähte gebracht und sehr stark erhitzt, bewirkt eine Ablenkung der Galvanometernadel von 7° , und der Stilbit eine von 25° . In beiden Fällen geht der Strom von dem heißeren Platin in das kältere.

XV. Ueber die mittlere Zahl von Sternschnuppen, welche man während Einer Nacht in verschiedenen Jahreszeiten zu beobachten erwarten darf; von Hrn. Quetelet.

(Aus dem vom Hrn. Verfasser übersandten *Bullet. de l'acad. roy. de Bruxelles* (1836) No. 11 p. 404.)

Brandes scheint der Erste gewesen zu seyn, der bemerkt hat, daß die Sternschnuppen reichlicher im Herbste als in irgend einer anderen Jahreszeit erscheinen. Seine neuen Untersuchungen über diese Meteore, im J. 1825 veröffentlicht, haben seine früheren Muthmaßungen bestätigt. Die ungeheure Zahl von Sternschnuppen, welche in den Jahren 1832, 1833 und 1834 zwischen dem 11. und 14. November beobachtet wurden, mußte natürlich die Aufmerksamkeit der Beobachter fesseln, und

sie zu der Untersuchung führen, ob wirklich diese Epoche besonders ausgezeichnet sey für das Erscheinen dieser Meteore.

Bei Anführung der Bemerkungen von Brandes hat Herr Kämtz ¹⁾ ein Verzeichniß geliefert, von den hauptsächlichsten Sternschnuppen-Erscheinungen, die zu verschiedenen Zeiten zwischen dem 11. und 14. November beobachtet worden sind, und man muß zugeben, daß ihre Anzahl, verglichen mit der, welche für andere Jahreszeiten gegeben sind, es sehr wahrscheinlich macht, daß eine Ursache zur Häufigkeit dieser Erscheinungen da ist. Seine Untersuchungen sind nicht auf die Sternschnuppen beschränkt; vielmehr hat er sie auch auf die merkwürdigsten Feuerkugeln und Meteorsteine ausgedehnt, und von diesen Meteoren, nach Chladni und anderen Beobachtern, ein sorgfältiges Verzeichniß entworfen. Nach diesem Verzeichniß hat Hr. Kämtz folgende Tafel ausgearbeitet, welche die beobachteten und die nach einer empirischen Formel berechneten Zahlen enthält:

	Meteorsteine, allein.	Feuerkugeln und Meteorsteine beobachtete Zahl.	berechnete Zahl.
Januar	9	53	55,2
Februar	11	46	49,3
März	14	47	44,2
April	13	41	39,8
Mai	17	41	36,5
Juni	10	25	35,9
Juli	11	40	39,3
August	13	61	46,7
September	14	46	55,3
October	11	53	61,7
November	10	76	63,5
December	8	59	60,6

Die

1) Dessen Lehrbuch der Meteorologie, Bd. III S. 304. P.

Die Zahl der Meteorsteine, für sich genommen, ist noch zu klein, um daraus irgend einen Schluss ziehen zu können; indess scheinen auch sie häufiger im Frühling vorzukommen. Ganz anders verhält es sich, wenn man die Meteorsteine mit den Feuerkugeln zusammenfaßt. Das Maximum fällt unwiderleglich in den November, und die Interpolationsformel giebt dafür den 10. dieses Monats an. Hr. Kämtz glaubt, daß zwar die Winternächte, wegen größserer Länge, der Beobachtung einer größseren Zahl von Meteoren günstig seyen, daß aber andererseits die Strenge der Jahreszeit durch Verringerung der Zahl der Beobachter eine Art von Compensation herbeiführe.

Wie dem auch sey, dies häufigere Erscheinen der Aërolithen, anscheinend mit der nämlichen Periode wie bei den Sternschnuppen, verdient bemerkt zu werden, und nicht ohne Grund hat Hr. Arago in dem *Annuaire* von 1836 die Beobachter eingeladen, ihre Achtsamkeit besonders vom 10. bis 15. November auf den Himmel zu richten. Seitdem hat dieser berühmte Physiker dem Institut angezeigt, daß die astronomischen Zöglinge des Observatoriums 170 Sternschnuppen in der Nacht vom 12. auf den 13 gezählt hätten; und er bemerkt mit Recht, daß, um einen Vergleich anstellen zu können, noch übrig bliebe zu wissen, wie viel dieser Meteore man durchschnittlich während einer Nacht in jeder andern Jahreszeit beobachten könne.

Der Wunsch, diese Zahl zu bestimmen, hat mich zu einer Arbeit zurückgeführt, an deren Vollendung mich bis jetzt andere Geschäfte verhindert haben, und die eine Reihe von Sternschnuppen-Beobachtungen betrifft, welche ich, mit mehreren Personen, im J. 1824 unternahm. Da diese Beobachtungen indess nicht den Zweck hatten zu ermitteln, wie viel Sternschnuppen man in einer gegebenen Zeit zählen könne, sondern sie bloß die nöthigen Elemente geben sollten, um die Höhe, die Geschwin-

digkeit und alles auf die Bahn dieser Meteore Bezügliche zu berechnen, so darf man die Resultate, welche ich geben werde, nur als eine untere Gränze betrachten, da viele Sternschnuppen nicht aufgezeichnet wurden, weil die Elemente, welche zu deren Berechnung hätten dienen müssen, nicht genau genug waren. Dieselbe Bemerkung gilt in Betreff der Beobachtungen von Benzenberg und Brandes im J. 1798, von welchen ich, wie von denen des letzteren Physikers im J. 1823 eine Uebersicht gegeben habe. Wie weit meine Schätzung unter der wahren Zahl bleibt, welche man beobachten kann, wird man aus den Resultaten beurtheilen können, die einzeln von verschiedenen Beobachtern erhalten wurden, an demselben Abend und an so benachbarten Orten, daß die Witterungszustände nicht so verschieden waren, um eine größere Häufigkeit der Sternschnuppen an dem einen oder dem andern Ort glaublich zu finden.

Der Zeit nach finden wir, daß die ersten etwas regelmäßigen Sternschnuppen-Beobachtungen, wie gesagt, im J. 1798 von Benzenberg und Brandes gemacht wurden. Diese beiden Physiker beobachteten in der Gegend von Göttingen; sie waren anfangs allein, 27050 Par. Fufs von einander entfernt. Nach drei Beobachtungsreihen fühlten sie das Bedürfnis sich weiter von einander zu entfernen; sie begaben sich an die Enden einer Standlinie von 46200 Fufs Länge, und diesmal nahmen sie jeder einen Gehülfen zum Aufschreiben der Beobachtungen, die ich in folgender Tafel vereinige:

1798.	Nach Benzenberg.		Nach Brandes.	
	Sternschnuppen.	Zeit.	Sternschnupp.	Zeit.
11. Sept.	9	2 ^h 0'	11	2 ^h 19'
13. -	6	1 7	8	1 36
6 Oct.	11	2 8	13	2 24
9. -	14	2 46	63	8 12 ^h
14. -	33 ¹⁾	7 46	123	7 47
4. Nov.	62	6 34	49	5 35
Summe	135	22 ^h 21'	267	27 ^h 53'

Man sieht, Benzenberg hatte nur 135 Sternschnuppen in 22 Stunden 21 Minuten beobachtet, d. h. ungefähr 6 in der Stunde, während Brandes an einem benachbarten Ort 267 in 27 Stunden 53 Minuten oder ungefähr 10 in der Stunde gezählt hatte. Um nicht zu übertreiben, wollen wir nur 8 Sternschnuppen auf die Stunde annehmen, wie Benzenberg seinerseits ²⁾ gerechnet hat; allein wir nehmen offenbar eine Zahl an, die geringer ist als die, welche ein einziger Beobachter unter solchen Umständen zählen kann.

Gehen wir jetzt zu den Beobachtungen über, welche Brandes mit den ihn unterstützenden Personen im J. 1823 ausführten, so finden wir in der Schrift ³⁾, die er darüber im J. 1825 herausgab, die Elemente der folgenden Tafel. Die Beobachtungen wurden zwei Stunden lang angestellt, in den Monaten April, Mai, August, September und October, um die Zeit der Neumonde:

- 1) Der Gehülfe mußte seiner Gesundheit wegen um Mitternacht fortgehen. Man hat für diese Nacht und für die des 14. die zum Ausruhen genommenen Zwischenzeiten, so wie eine von Benzenberg, wegen Bewölkung, gemachte Pause von einer halben Stunde abgezogen.
- 2) Ueber die Bestimmung der geographischen Länge durch Sternschnuppen, p. 15.
- 3) Untersuchungen über die Entfernung und die Bahnen der Sternschnuppen. Leipzig 1825.

Beobachtungs- ort.	Zahl der Stern- schnup- pen.	Zahl der Stunden.	Stern- schnuppen auf die Stunde.	Zahl der Beobachter.
Breslau	650	50	13,0	Brandes mit Gehülften
Neisse	307	30	10,2	Mehre Beobachter.
Mirkau	65	8	8,1	1 Beob.
Gleiwitz	356	44	8,1	2 -
Brieg	144	20	7,2	1 -
Trebnitz	36	6	6,0	1 -
Cracau	43	8	5,4	1 -
Leipe	36	8	4,5	1 -
Berlin	7	4	1,8	1 -
Brechelshof	26	16	1,6	1 -
Dresden	40	26	1,6	2 -

Da, wie schon erwähnt, die Beobachter nicht bezweckten, die Zahl der in einer gegebenen Zeit zu beobachtenden Sternschnuppen auszumitteln, sondern die meisten von ihnen sich offenbar darauf beschränkten, nur diejenigen Sternschnuppen aufzuzeichnen, deren hauptsächlichste Eigenthümlichkeiten sie bemerkt hatten, so können wir auch nach dieser Tafel annehmen, daß die Mittelzahl der in einer Stunde gesehenen Sternschnuppen acht war; selbst für die Orte, wo sich mehre Beobachter befanden, war sie offenbar größer, weil Brandes mit seinen Gehülften in dem Zeitraum von 50 Stunden vertheilt auf 25 Abende, deren 13 in einer Stunde sah. Genauer genommen, muß man sogar die erste der drei Beobachtungsperioden von Brandes abkürzen, weil derselbe sich auf der Station Breslau allein befand, und weil der Himmel so häufig bewölkt war, daß er, während der Hälfte der Zeit, nach seinen eigenen Worten, die Beobachtungen nur anstellte, weil er selbst sie veranlaßt hatte. Diese erste Beobachtungsreihe umfaßt 24 Stunden, vertheilt auf 12 Nächte, während welcher 127 Sternschnuppen gesehen wurden oder 5,3 in der Stunde. Die beiden andern Reihen lieferten 523 Sternschnuppen,

innerhalb 26 Stunden beobachtet; dieß giebt 20 Sternschnuppen auf die Stunde. Diese Zahl scheint etwas hoch und von besonderen Umständen herzuführen; und wirklich zeigte der Monat August der Sternschnuppen viele; besonders am 10. ¹⁾ sah man zu Breslau 140 in zwei Stunden, während ich zu Cracau nur 20 und zu Gleiwitz, wo freilich einige Wolken die Beobachtungen störten, nur 14 angegeben finde. Ich glaube jedoch, man kann, nach allem Angeführten, ohne Unwahrscheinlichkeit annehmen, daß ein einzelner Beobachter durchschnittlich acht Sternschnuppen in der Stunde beobachten könne, und daß mehr Beobachter, die so gestellt sind, daß sie verschiedene Himmelsgegenden überschauen, eine doppelte Anzahl wahrnehmen können.

Folgendes sind die Beobachtungen, welche ich im J. 1824 während 10 Stunden zu Brüssel anstellte, nebst denen zu Lüttich und Gent von Andern ²⁾. Ich beobachtete mit den Personen, die mich unterstützten, so viel wie möglich verschiedene Himmelsstriche; zu Lüttich waren die Beobachtungen vorzüglich auf den Westen gerichtet, in Gent dagegen auf den Osten. Wiewohl der Himmel im Laufe der Beobachtungen oft bewölkt war, so glaubte ich doch nur die Beobachtungen von Einem Abende in Lüttich und Gent verwerfen zu müssen, da der Himmel offenbar zu sehr mit Wolken bedeckt war, als daß die Beobachtungen hätten in Rechnung genommen werden können. Auf diese Weise fand ich:

1) Es ist merkwürdig, daß unter der sehr geringen Zahl von Nächten, die wegen der Häufigkeit dieser Meteore angeführt werden, wir auch die vom 10. Aug. 1815 von Chladni (dessen »Feuer-Meteore,« S. 89) genannt finden. Auch die von Kämtz entworfene Tafel von Feuerkugeln und Meteorsteinen zeigt für diesen Monat einen kleinen Ueberschuß, der mir scheint der Aufmerksamkeit der Beobachter empfohlen werden zu müssen.

2) Zu Lüttich wurden die Beobachtungen angestellt von den Hll. van Roes, Plateau und einigen anderen Personen; zu Gent von den Hll. Murren und Manderlier.

	Sternschnuppen.	Zeit.	Durchschnittlich in d. Stunde
für Brüssel	155	10 ^h 26'	15,0
- Lüttich	42	5 0	8,4
- Gent	51	5 30	9,3

Nun findet man zu Lüttich und Gent nur acht Sternschnuppen auf die Stunde, wiewohl die Beobachter nur nach einer Seite des Himmels gekehrt waren, und zu Brüssel zeigten sich 15 in der Stunde; man würde daselbst gar 17 haben, wenn man die beiden Abende, wo Wolken die Beobachtungen störten, nicht in Rechnung zieht.

Ich glaube also, man kann es nach Allem, was oben gesagt ist, als sehr wahrscheinlich annehmen, *dafs ein einzelner oder mehrere Beobachter, welche nach einer und derselben Himmelsgegend gerichtet sind, durchschnittlich acht Sternschnuppen in der Stunde sehen können, und dafs mehrere Beobachter, die so stehen, dafs sie verschiedene Himmelsgegenden überblicken, doppelt so viel zählen können.*

Diese sehr mässige Schätzung angenommen, ist, bei Gleichheit aller Umstände, die Zahl der Sternschnuppen, welche man in unseren Klimaten, während einer Nacht, in der die Beobachtung nicht durch Wolken oder starken Mondschein gestört ist, zählen kann, folgende, vorausgesetzt auch, dafs die Beobachtungen nicht eher anfangen, als eine Stunde nach Sonnenuntergang und eine Stunde vor Sonnenaufgang enden.

	Dauer der Beobacht.	Zahl der Sternschnuppen.		Dauer der Beobacht.	Zahl der Sternschnuppen.
Januar	13 ^h 30'	216	Juli	6 ^h 0'	96
Febr.	12 0	192	August	7 30	120
März	10 12	163	September	9 24	150
April	8 15	132	October	11 18	181
Mai	6 30	104	November	13 0	208
Juni	5 36	89	December	14 0	224

Nimmt man also die von uns gemachte Schätzung an, so können mehre Personen, die sich so gestellt haben, daß sie fast den ganzen Himmel übersehen, im Durchschnitt mehr als 200 Sternschnuppen während einer Novembernacht beobachten. Die Zahl von 170 Sternschnuppen, die in der Nacht vom 12 zum 13. November 1836 auf der Pariser Sternwarte gesehen worden sind, bildet demnach keine Anomalie, sonder nähert sich im Gegentheil sehr der Zahl dieser Meteore, welche man durchschnittlich in jeder Nacht beobachten kann.

Nach dieser Vorlesung sagte Hr. Sauveur, daß er in der Nacht vom 8. auf den 9. Aug. 1836 auf dem Wege von Brüssel nach Lüttich eine sehr beträchtliche Zahl von Sternschnuppen, zum Theil von sehr merkwürdiger Größe und Helligkeit beobachtet habe. Hr. Quetelet machte dazu bemerklich, daß diese Zeit auffallend mit der des 10. Augusts zusammenfalle, welche er in der vorstehenden Vorlesung, in einer ihr beigefügten, aber zur Abkürzung derselben fortgelassenen Note, den Physikern zur Beachtung empfohlen habe.

XVI. *Vorläufige Mittheilung, betreffend Versuche über die Weingährung und Fäulniß; von Dr. Th. Schwann in Berlin.*

Bei der letzten Versammlung der Naturforscher in Jena habe ich Versuche über *generatio aequivoca* mitgetheilt, aus denen hervorgeht, dafs, wenn eine verschlossene Glaskugel, die mit atmosphärischer Luft gefüllt ist, und ausserdem ein wenig einer Infusion von Muskelfleisch enthält, der Siedbitze des Wassers ausgesetzt wird, so dafs Flüssigkeit und Luft der Glaskugel bis 80° R. erwärmt werden, nachher in der Flüssigkeit innerhalb mehrerer Monate keine Infusorienbildung und keine Fäulniß stattfindet, und zwar selbst dann nicht, wenn die Quantität der in der Glaskugel enthaltenen thierischen Substanz so gering ist, dafs an eine vollständige Verschluckung des Sauerstoffs aus der Luft der Glaskugel nicht zu denken ist. Es war indessen doch wünschenswerth den Versuch in der Art zu modificiren, dafs eine Erneuerung der Luft möglich würde, doch so, dafs die neu hinzugeführte Luft, wie in den vorigen Versuchen, vorher einer höheren Temperatur ausgesetzt würde. Diefs habe ich nun auf folgende Weise bewirkt.

Ein Fläschchen, welches einige Stückchen Muskelfleisch enthielt und bis zu Einem Drittel mit Wasser gefüllt war, wurde mit einem Stöpsel geschlossen, der von zwei dünnen Glasröhren durchbohrt war. Diese Glasröhren wurden in einer Strecke von ungefähr drei Zoll durch eine leichtflüssige Metallmischung geleitet, welche anhaltend in einer dem Siedepunkt des Quecksilbers nahe liegenden Temperatur erhalten wurde. Die eine dieser Glasröhren wurde mit ihrem aus dem Metall hervorragenden Ende mit einem Gasometer in Verbindung gesetzt. Nun wurde die Flüssigkeit in dem Fläschchen stark gekocht, so dafs alle Luft, die in dem

Fläschchen und in den Glasröhren enthalten war, theils ausgetrieben, theils, bis zum Siedpunkt des Wassers erwärmt wurde. Nach dem Erkalten wurde mehre Wochen lang ein anhaltender Strom atmosphärischer Luft aus dem Gasometer durch das erste Glasröhrchen in das Fläschchen, und, nachdem so hierin die Luft erneuert worden war, durch das zweite Glasröhrchen wieder fortgeleitet. Die hinzugeleitete Luft aber wurde, indem sie durch die in dem erhitzten Metallbad liegende Glasröhre strich, vorher stark erwärmt. Auch in diesen Versuchen, deren mehrere angestellt wurden, zeigte sich nach mehren Wochen keine Infusorien- oder Schimmelbildung und keine Fäulniss, sondern das Fleisch blieb unverändert, und die Flüssigkeit so klar wie sie nach dem Kochen war ¹⁾).

Ob sich aus diesen Versuchen, zu deren Vervollständigung noch viele andere Versuche angestellt wurden, ein Schlufs über *generatio aequivoca* ziehen lasse

- 1) Da dieser Versuch zu viel Sorgfalt bei der Unterhaltung der Lampe erfordert, so habe ich später folgende Methode angewandt: Ein Gläschen von 3 Unzen Inhalt wurde zum vierten Theil mit Wasser und Fleisch gefüllt, und mit einem dichten Kork verschlossen, der mit Draht darauf fest gebunden wurde. Der Kork war von zwei dünnen Glasröhren durchbohrt, von denen die erste sich sogleich abwärts bog und in eine kleine Schale mit Quecksilber tauchte, welches mit Oel bedeckt war. Die zweite Glasröhre bog sich, so wie sie aus dem Kork hervorkam, zuerst horizontal, dann $1\frac{1}{2}$ Zoll weit abwärts, machte dann ein Paar enge Spiralwindungen, stieg wieder aufwärts, dann wieder horizontal und wurde zuletzt in eine Spitze ausgezogen. Der ganze Kork wurde daon mit einer dicken Auflösung von Kautschuk in kochendem Leinöl, die mit Terpentinöl verdünnt war, mehrmals überzogen. Daon wurde die Flüssigkeit des Gläschens so stark gekocht, dafs der Dampf an beiden Glasröhren stark hervorkam, und auch das Quecksilber und Oel so stark erwärmt wurden, dafs sich die Wasserdämpfe nicht mehr darin condensirten. Damit aber in dem zwischen dem Oel und Quecksilber sich condensirenden Wasser keine Infusorien sich bildeten, wurden zur Vorsicht einige Stüekchen Sublimat auf das Quecksilber gelegt. Während des Kochens wurde unter die Spi-

oder nicht, werde ich an einem anderen Orte auseinandersetzen, und bemerke hier nur, daß diese Versuche, wenn man sie vom Standpunkte der Gegner der *generatio aequivoca* betrachtet, sich so erklären lassen, daß die Keime des Schimmels und der Infusorien, die nach dieser Ansicht in der atmosphärischen Luft vorhanden sind, beim Ausglühen der Luft zerstört werden. Als- dann muß die Fäulniß ¹⁾ so erklärt werden, daß diese

ralwindung der zweiten Glasröhre eine Spiritusflamme gesetzt, die zur Verhütung des Wegblasens der Flamme mit einem Kamin versehen war. Die Hitze dieser Flamme wurde so stark unterhalten, daß die Glasröhre sich erweichte. Die sich in den kühlen Stellen der Glasröhre eondensirenden Wassertropfen wurden durch eine andere Spiritusflamme, zur Verhütung des Springens der Glasröhre, sogleich wieder in Dampf aufgelöst. Nachdem das Kochen etwa eine Viertelstunde gedauert hatte, wurde damit aufgehört, und beim Erkalten des Fläschchens drang die Luft durch die zweite Glasröhre in das Fläschchen, wurde aber zuvor in der Spiralwindung ausgeglüht. Nach dem völligen Erkalten des Fläschchens wurde die Spitze der zweiten Glasröhre zugeblasen, der zwischen dieser Spitze und der glühenden Spiralwindung liegende Theil der Glasröhre, der nicht ausgeglüht Luft enthielt, besonders ausgeglüht, und dann auch die Weingeistlampe unter der Spiralwindung entfernt. Das Fläschchen enthielt nun bloß gekochtes Fleisch und ausgeglühte Luft. Um diese zu erneuern, wurde von Zeit zu Zeit die Spirale abermals bis zur beginnenden Schmelzung der Glasröhre erhitzt, die Spitze dieser Glasröhre abgebrochen und neue Luft langsam hineingeblasen; während die alte durch das Quecksilber entwich. Dann wurde die Glasröhre wieder zugeschmolzen, ihr freies Ende wieder besonders ausgeglüht und dann der Apparat wieder sich selbst überlassen. Auf diese Weise habe ich bei einer Temperatur von 14° bis 20° R. solche Gläser mit Fleisch 6 Wochen ohne Fäulniß oder Infusorien- und Schimmelbildung aufbewahrt. Nach Oeffnung des Fläschchens faulte die Flüssigkeit innerhalb einiger Tage, als ob sie eben erst gekocht worden wäre. Das vollkommen dichte Schließen des Stöpsels und der Glasröhren in demselben erfordert aber die größte Vorsicht.

- 1) Es kann hier natürlich nur die Rede seyn von der gewöhnlichen, bald nach dem Tode eintretenden Fäulniß, und zwar zunächst gekochter organischer Substanzen, nicht von all den man-

Keime, indem sie sich entwickeln und auf Kosten der organischen Substanz ernähren, eine solche Zersetzung in dieser hervorbringen, wodurch die Phänomene der Fäulniß entstehen: eine Ansicht, für die auch der Umstand spricht, daß gerade diejenigen Stoffe, welche für Infusorien und Schimmel nachweisbar starke Gifte sind, z. B. Arsenik oder Sublimat, auch am besten die Fäulniß verhüten, und daß diejenigen Stoffe, die nur für Infusorien Gifte sind, z. B. *Extractum Nucis vomicae spirituosum*, nicht für den Schimmel, alle Erscheinungen, unter denen sich die mit Infusorienbildung verbundene Fäulniß kund giebt, namentlich den Schwefelwasserstoffgeruch verhindern, und bloß die Reihe von Erscheinungen gestatten, welche der mit Schimmelbildung verbundenen Fäulniß angehören.

Ich führe indessen dieß hier nur an, da es mich auf Versuche über die Weingährung geleitet hat, welche geeignet scheinen den Untersuchungen über diesen Proceß eine andere Wendung zu geben. In der Absicht nachzuweisen, daß bei anderen Processen, bei denen atmosphärische Luft mitwirkt, bei denen aber, so viel bekannt war, keine Bildung neuer Thiere oder Pflanzen stattfindet, es gleichgültig ist, ob die Luft vorher geglüht wird oder nicht, stellte ich Versuche über die Respiration und über die Weingährung an. Es zeigte sich auch, daß ein Frosch in ausgeglühter Luft sehr gut fortlebte.

Mit der Weingährung machte ich den Versuch auf folgende Weise. Eine Auflösung von Rohrzucker wurde mit Bierhefe vermischt und vier Fläschchen damit ganz angefüllt und verkorkt. Die Fläschchen wurden alsdann gleich lange (etwa 10 Minuten lang) in siedendes Wasser gestellt, so daß die ganze Flüssigkeit in denselben die Siedhitze erreichte. Dann wurden sie herausgenom-

nichtfaltigen Processen, die man unter dem Namen Fäulniß zusammengefaßt, z. B. Moderbildung, Braun- und Steinkohlenbildung etc.

men, unter Quecksilber umgestülpt, und nach dem Erkalten in alle vier Fläschchen atmosphärische Luft hineingeleitet, die etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ vom Volumen der ganzen Flüssigkeit betrug. Diefß geschah bei zweien durch eine dünne Glasröhre, die an einer Stelle bis zur Rothglühhitze erwärmt war, bei den beiden andern durch dieselbe, aber nicht erwärmte Glasröhre. Eine Analyse, mit Hülfe eines Platinkügelchens, ergab, dafs atmosphärische Luft, die durch eine glühende Glasröhre geleitet worden ist, noch ungefähr 19,4 Proc. Sauerstoff enthält. Dem Einwurf, der sich aus dieser geringen Sauerstoffgasverminderung hernehmen liefse, wurde dadurch vorgebeugt, dafs in eines der Gläschchen, welche ausgeglühte Luft enthielten, etwas mehr von dieser hineingeleitet wurde als in die übrigen. Die Fläschchen wurden dann verkorkt und bei einer Temperatur von 10° bis 14° R. umgekehrt hingestellt. Nach 4 bis 6 Wochen trat in den beiden Fläschchen, welche nicht ausgeglühte Luft enthielten, die Gährung ein, und zeigte sich dadurch, dafs die Fläschchen, da sie umgestülpt waren, weggeschleudert wurden. Die beiden andern Fläschchen stehen auch jetzt noch, nach der doppelten Zeit, ganz ruhig ¹⁾).

- 1) Spätere Wiederholungen dieses Versuches zeigten mir, dafs derselbe nicht immer so gut gelingt, und zuweilen in keinem der Gläser Gährung eintritt (wenn man sie nämlich zu lange gekocht hat), zuweilen auch in den Gläsern, die ausgeglühte Luft enthalten, die Flüssigkeit gährt. Diefß wird indessen leicht erklärlich durch die Art wie die Versuche angestellt wurden, indem von der Oberfläche des Quecksilbers, obgleich diefß unmittelbar vorher stark erhitzt worden war, und namentlich bei dem Lüften und Wiederaufsetzen des Stöpsels leicht etwas ungekochte organische Substanz eindringen konnte. Die bei der Fäulniß angewandte Methode war hier nicht anwendbar, weil dazu langes Kochen erforderlich ist. Ich würde deshalb das obige Resultat nicht aussprechen, wenn nicht, nachdem einmal die Existenz einer Pflanze sich herausgestellt hat, dieses Resultat aus der Analogie mit der Fäulniß- und Schim-

Es ist also auch bei der Weingährung wie bei der Fäulniß nicht der Sauerstoff, wenigstens nicht allein der Sauerstoff der atmosphärischen Luft, welcher dieselbe veranlaßt, sondern ein in der atmosphärischen Luft haltener, durch Hitze zerstörbarer Stoff.

Es drängte sich sofort der Gedanke auf, daß vielleicht auch die Weingährung eine Zersetzung des Zuckers sey, welche durch die Entwicklung von Infusorien oder irgend einer Pflanze veranlaßt werde. Da *Extr. Nucis vom. spir.* ein Gift für Infusorien, nicht für Schimmel ist, Arsenik aber nicht nur Infusorien, sondern auch die meisten Schimmelarten tödtet, so wurden zunächst diese Stoffe angewandt, um vorläufig auszumitteln, ob ich meine Aufmerksamkeit mehr auf Infusorien oder auf Pflanzen zu richten hätte. Es ergab sich, daß nicht das *Extr. Nucis vom.*, wohl aber einige Tropfen einer Auflösung von arsenichtsauerm Kali die Weingährung aufheben. Es war also wahrscheinlicher eine Pflanze zu erwarten.

Bei der mikroskopischen Untersuchung der Bierhefe zeigten sich darin die bekannten Körnchen, welche das Ferment bilden; allein ich sah zugleich die meisten derselben in Reihen zusammenhängen. Es sind theils runde, größtentheils aber ovale Körnchen von gelblichweißser Farbe, die theils einzeln vorkommen, größtentheils aber in Reihen von zwei bis acht oder noch mehreren zusammenhängen. Auf einer solchen Reihe stehen gewöhnlich ein oder mehrere andere Reihen schief auf. Häufig sieht man auch zwischen zwei Körnchen einer Reihe seitwärts ein kleines Körnchen aufsitzen, als Grundlage einer neuen Reihe, und meistens befindet sich an dem letzten Körnchen einer Reihe ebenfalls ein kleines, zuweilen etwas in die Länge gezogenes Körperchen. Kurz das Ganze

melbildung höchst wahrscheinlich wäre. Die Sache wird sich indessen durch eine andere sichrere Methode entscheiden lassen.

hat grofse Aehnlichkeit mit manchen gegliederten Pilzen, und ist ohne Zweifel eine Pflanze.

Hr. Prof. Meyen, der diese Substanz auf meine Bitte ebenfalls zu untersuchen die Güte hatte, war ganz derselben Meinung, und äufserte sich dahin, dafs man nur zweifelhaft seyn könne, ob es mehr für eine Alge oder für einen Fadenpilz zu halten sey, welches letztere ihm wegen des Mangels an grünem Pigment richtiger schien.

Die Bierhefe besteht fast ganz aus diesen Pilzen. In frisch ausgepresstem Traubensaft ist nichts der Art vorhanden. Setzt man denselben aber einer Temperatur von ungefähr 20° R. aus, so finden sich schon nach 36 Stunden einige solcher Pflanzen darin, die aber erst aus wenigen solcher Körner bestehen. Diese wachsen sichtbar unter dem Mikroskop, so dafs man schon nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde die Zunahme des Volumens eines sehr kleinen Körnchens, welches auf einem gröfseren aufsitzt, beobachten kann. Erst einige Stunden später, als man die ersten dieser Pflanzen beobachtet, zeigt sich die Gasentwicklung, weil die erste Kohlensäure im Wasser aufgelöst bleibt. Die Bildung solcher Pflanzen nimmt nun im Verlauf der Gährung sehr zu, und nach Beendigung derselben setzen sie sich in grofser Quantität als ein gelblichweisses Pulver zu Boden. Sie zeigen größtentheils einige geringe Verschiedenheiten von den Pilzen in der Bierhefe. Nur einige stimmen ganz mit denselben überein; bei den meisten andern nähern sich die Körner mehr der runden Form, liegen nicht so regelmäßig in geraden Linien: endlich ist die Zahl der einzelnen Körnchen und solcher, wo aus einem einzelnen Körnchen nur noch ein zweites kleines Körnchen hervorwächst, weit gröfser als dies in der Bierhefe der Fall ist. Die Beobachtung ihres Wachsens läfst aber über ihre Natur als Pflanzen keinen Zweifel ¹⁾).

1) Wird Zuckerauflösung mit Muskelfleisch, Urin oder Leim lön-

Aus diesen Versuchen lassen sich demnach folgende Thatsachen als die Hauptsache festsetzen:

- 1) Eine gekochte organische Substanz, oder eine gekochte, vorher gährungsfähige Flüssigkeit geräth nicht in Fäulnifs, resp. in Gährung, wenn auch hinlänglicher Zutritt von atmosphärischer Luft, die aber ausgeglüht worden ist, stattfindet.
- 2) Zur Fäulnifs wie zur Gährung, überhaupt zu Processen, wobei neue Thiere oder Pflanzen zum Vorschein kommen, muß entweder ungekochte organische Substanz da seyn, oder nicht ausgeglühte atmosphärische Luft zugeführt werden ¹⁾).
- 3) In ausgepfeftem Traubensaft tritt die sichtbare Gasentwicklung als Zeichen der Gährung ein, bald nachdem die ersten Exemplare eines eigenthümlichen Fadenpilzes, den man Zuckerpilz nennen könnte, sichtbar geworden sind. Während der Dauer der Gährung wachsen diese Pflanzen und vermehren sich der Zahl nach.
- 4) Wird Ferment, welches schon gebildete Pflanzen enthält, in eine Zuckerauflösung gebracht, so treten die Erscheinungen der Gährung sehr bald ein, viel schneller, als wenn sich diese Pflanzen erst bilden müssen.
- 5) Gifte, die nur für Infusorien, nicht für niedere Pflanzen tödtlich sind (*Extr. Nucis vom. spir.*), hindern die Erscheinungen, welche die mit Infusorienentwicklung verbundene Fäulnifs charakterisiren, nicht die Weingährung und die Fäulnifs mit

gere Zeit hingestellt, so entstehen darin ähnliche Pflanzen, aber in geringerer Zahl, meistens kleiner und gleichsam verkrüppelt.

- 1) Es scheint selbst, daß Blut (ungekocht), unmittelbar aus den Gefäßen eines lebenden Thieres in ein Gefäß geleitet, welches atmosphärische Luft enthält und vorher der Siedhitze des Wassers ausgesetzt war, nicht fault. Doch bedarf dieser Versuch noch einer mehrmaligen Wiederholung.

Schimmelbildung; Gifte, die für Thiere und Pflanzen tödtlich sind (Arsenik) hindern die Fäulniß sowohl als die Weingährung¹⁾.

Der Zusammenhang zwischen der Weingährung und der Entwicklung des Zuckerpilzes ist also nicht zu verkennen, und es ist höchst wahrscheinlich, daß letzterer durch seine Entwicklung die Erscheinungen der Gährung veranlaßt. Da aber zur Gährung, außer dem Zucker, ein stickstoffhaltiger Körper nothwendig ist, so scheint es, daß dieser ebenfalls eine Bedingung zum Leben jener Pflanze ist, wie es denn au und für sich schon wahrscheinlich ist, daß jener Pilz Stickstoff enthält. Die Weingährung wird man sich demnach so vorstellen müssen, als diejenige Zersetzung, welche dadurch hervorgebracht wird, daß der Zuckerpilz dem Zucker und einem stickstoffhaltigen Körper die zu seiner Ernährung und zu seinem Wachsthum nothwendigen Stoffe entzieht, wobei die nicht in die Pflanze übergehenden Elemente dieser Körper (wahrscheinlich unter mehreren andern Stoffen) vorzugsweise sich zu Alkohol verbinden. Aus dieser Erklärung ergeben sich die meisten über die Weingährung gemachten Beobachtungen sehr natürlich. Doch beschränke ich mich hier, da die Untersuchung noch nicht beendigt ist, auf diese vorläufigen Mittheilungen, und verweise über das Weitere, sowohl die Gährung als die Fäulniß und *generatio aequivoca* betreffend, auf meine bald herauszugebenden „physiologischen Beiträge.“

Der Text des hier gegebenen Aufsatzes ist der unveränderte Abdruck einer Abhandlung, die in den ersten Tagen des Februar d. J. vom Hrn. Prof. Müller in

1) Die künstliche Verdauung von Eiweiß wird durch arsenicht-saures Kali in solcher Quantität, wie es hinreicht zur Verhinderung der Fäulniß, nicht gehindert.

in meinem Namen in der hiesigen Gesellschaft naturforschender Freunde vorgelesen wurde. Bald darnach erhielt ich das *Institut* vom 23. Nov. 1836, woraus ich ersah, daß Cagniard-Latour ähnliche, mir bis dahin unbekannte Beobachtungen über die Gährung des Biers gemacht hatte. Er beobachtete in der Maische, eine halbe Stunde nach dem Zusatz der Hefe, isolirte Kügelchen, denen der Hefe ähnlich. Eine Stunde später fanden sich einige doppelte Kügelchen, d. h. solche, an denen ein secundäres Kügelchen wie durch Expansion des Hauptkügelchens hervorgetrieben zu seyn schien. Später waren gar keine einfachen Kügelchen mehr zu sehen, die doppelten Kügelchen waren gleich groß, und endlich hingen selbst drei, vier und mehr Kügelchen zusammen. Zugleich vermehrte sich die Zahl der Kügelchen sehr bedeutend, und die ganze Masse der Hefe hatte um das Siebenfache der zuerst zugesetzten Hefe zugenommen. Er schließt ferner aus der Vergleichung der Kügelchen der Maische mit denen in gährendem Johannisbeer- und Rosinensaft, wo keine Hefe zugesetzt war, daß die Kügelchen der Maische *jünger* sind als die der Hefe, und daß letztere *während ihrer Wirkung auf die Maische Samen ausschicken, die sich so gleich entwickeln*. Auch sah er wirklich zwei Mal dieses Ausströmen von etwas Flüssigkeit aus einem solchen Kügelchen. Diefs ist die Hauptsache der von Cagniard-Latour damals gemachten Mittheilungen über die Gährung. Vor Kurzem hat der hochgeachtete französische Gelehrte ein Werk über die Gährung des Biers herausgegeben, welches aber noch nicht hierher gekommen ist, und über dessen Inhalt ich bis jetzt nur aus den politischen Blättern Kenntniß habe. Ich kann daher nicht beurtheilen, in wiefern unsere in der Hauptsache übereinstimmenden Ansichten im Detail zusammentreffen.

XVII. Ueber die Gährungsfähigkeit des Milchsuckers; von H. Hefs.

(*Bullet. scient. de l'acad. de St. Petersb. T. II p. 126.*)

Früher belegte man alle süßen Substanzen mit dem Namen Zucker. Späterhin bemerkte man, daß die meisten der als Zucker betrachteten Substanzen fähig seyen durch die Weingährung in Alkohol und Kohlensäure zu zerfallen, und man theilte demgemäß die Zuckerarten in zwei Gruppen, in gährungsfähige und nicht gährungsfähige. Zu dieser letzten Gruppe zählte man besonders den Milchzucker und den Mannit (Mannazucker).

In neuerer Zeit haben indess die Analysen von Oppermann, Liebig und Brunner erwiesen, daß der Mannit mehr Wasserstoff enthält als nöthig wäre, um mit seinem Sauerstoff Wasser zu bilden; und Pelouze hat gezeigt, daß der Runkelrübensaft, in welchem, frisch ausgepresst, kein Mannit, sondern nichts als Rohrzucker enthalten ist, umgekehrt im Ganzen nichts als Mannit und Milchsäure, aber keinen Rohrzucker enthält, sobald er die schleimige Gährung erlitten hat. Es ist also erwiesen, daß der Mannit kein Zucker, sondern ein Erzeugniß aus dessen Zersetzung ist.

Der Milchzucker ist also die einzige Substanz, welche man in die Klasse der Zuckerarten versetzt, und für nicht gährungsfähig gehalten hat. Umsonst erhob sich Pallas gegen diese Meinung, welche sich vorzüglich auf die Versuche von Fourcroy und Vauquelin stützte. In seinem Werke: »*Sammlung historischer Nachrichten über die mongolischen Völkerschaften. St. Petersburg 1776. T. I p. 133,*« bemerkt er, daß alle nomadischen Völker, wie die Mongolen, Kalmücken, Baschkiren und andere, aus Milch eine geistige Flüssigkeit bereiten, in welcher sie sich berauschen. Pallas gab sogar eine sehr deutliche Beschreibung der Bereitungsweise dieses Ge-

tränks. Dessenungeachtet beharrte man bei der Meinung, welche einmal allgemein in Europa angenommen war. Ein Schriftsteller ersten Ranges erwähnt sogar bei Beschreibung der verschiedenen Milcharten, daß mehr von ihnen in Gährung gerathen; allein trotz dem sagt er ausdrücklich, daß der Milchzucker nicht gährungsfähig sey. Alle Chemiker theilen diese Meinung, und Hr. Thénard geht in der neuen Auflage seines Lehrbuchs sogar so weit, daß er den Milchzucker von den übrigen Zuckerarten trennt, und vorschlägt, ihn *Lactine* zu nennen.

Ich habe daher geglaubt, daß Versuche, in der Absicht angestellt, diesen Punkt aufzuklären, nicht überflüssig seyn würden.

Obwohl der Ort und die Jahreszeit meinem Zwecke ungünstig waren, so gelang es mir doch, Milch in einem hölzernen Gefäße zur Gährung zu bringen. Die Gährung stellte sich ohne irgend einen Zusatz ein; es durfte bloß die Temperatur nicht zu niedrig zu seyn, und es war selbst nicht einmal nöthig, die Milch umzurühren. Die Gährung dauerte ziemlich lange, und die Gasentwicklung war so stark, daß sie sich in ziemlicher Entfernung von dem Bottich hörbar machte. Ich habe das entweichende Gas aufgefangen und der Einwirkung von Aetzkali unterworfen. Es wurde davon absorbirt, bis auf eine sehr kleine Menge, die nichts anderes als atmosphärische Luft seyn konnte und nur 0,01 betrug.

Die gegohrene Flüssigkeit wurde vom Käsestoff getrennt und der Destillation unterworfen. Das erhaltene Product war sauer. Es wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und abermals destillirt. Dabei sammelte man nur das erste Viertel der Flüssigkeit. Das so erhaltene Destillat wurde mit einem Ueberschuß von kohlensaurem Kali vermischt, welches sich des Wassers bemächtigte und den Alkohol abschied.

Der Alkohol wurde durch Destillation von den darin enthaltenen Salzen abgetrennt und dann über Aetzkalk

abgezogen, um ihn reiner zu bekommen. Die so erhaltene Flüssigkeit hatte einen eigenthümlichen Geruch. Der Analyse unterworfen, bekam ich von 0,48 Grm. Flüssigkeit 0,827 Kohlensäure und 0,561 Wasser. Diese Resultate geben:

Kohlenstoff	47,64
Wasserstoff	12,96
Sauerstoff	39,40
	<hr/>
	100,00.

Die 47,64 Kohlenstoff entsprechen aber 90,46 Alkohol, enthaltend:

Kohlenstoff	47,64	} = 90,46.
Wasserstoff	11,66	
Sauerstoff	31,16	

Offenbar fehlen noch 1,3 Wasserstoff, die 11,81 Wasser bilden würden, welche, zu 90,46 Alkohol hinzugefügt, einen Ueberschuß von 2,27 gäben.

Wegen der Sorgfalt, mit der ich meine Analyse angestellt hatte, war ich überzeugt, jede zufällige Feuchtigkeit vermieden zu haben. Es blieb mir also nichts übrig, als die Anwesenheit einer Substanz vorauszusetzen, die reicher an Wasserstoff als der Alkohol sey. Nun wissen wir aber durch die Untersuchungen von Döbereiner, daß sich bei der Gährung Ammoniak entwickelt.

Die alkoholische Lösung des Platinchlorids erzeugte in der Flüssigkeit einen so reichlichen Niederschlag, daß ich anfänglich glaubte mich geirrt zu haben. Allein die Wiederholung des Versuchs mit einer neuen, ganz für sich bereiteten Flüssigkeit gab dasselbe Resultat. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, getrocknet und in einer Glasröhre zersetzt. Die bedeutende Menge des erhaltenen Ammoniaksalzes liefs keinen Zweifel mehr übrig. Ich konnte mich nun nicht mehr irren; der eigenthümliche Geruch der Flüssigkeit rührte nur von Ammoniak her. Um den Alkohol rein zu erhalten, begann ich da-

mit, der Flüssigkeit durch Destillation über Aetzkalk ihr Wasser zu entziehen. Das erhaltene Destillat wurde darauf mit einigen Tropfen Schwefelsäure vermischt und im Marienbade destillirt, bei einer so niedrigen Temperatur, daß sie nicht in's Sieden gerieth. Dennoch besaß das erhaltene Destillat einen schwachen Aethergeruch.

0,513 Grm. gaben 0,995 Kohlensäure und 0,596 Wasser, entsprechend:

Zusammensetzung des Alkohols.		
Kohlenstoff	53,43	52,66
Wasserstoff	12,90	12,90
Sauerstoff	33,67	34,44
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Der Aethergeruch erklärt hinreichend den kleinen Ueberschuß an Kohle. Es scheint also erwiesen, daß die erhaltene Flüssigkeit wirklich identisch war mit gewöhnlichem Alkohol. Zu noch größerer Sicherheit wurde sie mit ihrem gleichen Gewichte Schwefelsäure vermischt und destillirt. Sie gab dabei gewöhnlichen Aether.

Da nun jede Milch, die gährt, Alkohol erzeugt, und da man in der Milch nie einen anderen Zucker als Milchzucker entdeckt hat, so ist, nach allem diesen einleuchtend, daß der Milchzucker gährungsfähig seyn muß.

Ich glaube, es sind besonders zwei Gründe, die dazu beigetragen haben, die Beobachter irre zu leiten. Erstlich könnte seyn, daß die Bierhefe nicht das geeignete Ferment zur Zersetzung des Milchzuckers wäre, welches mehr Widerstand als die anderen Zuckerarten zu leisten scheint. Zweitens aber geht seine Zersetzung nur langsam vor sich.

Ich habe eine verdünnte Milchzucker-Lösung mit einer gewissen Menge in voller Gährung begriffener Milch vermischt, und dabei gefunden, daß die Flüssigkeit eine Menge Alkohol gab, die offenbar größer war, als die, welche die hinzugefügte Milch hätte liefern können.

Vielleicht könnte man wünschen, daß dieser letztere Versuch mit all der zu einer quantitativen Untersuchung erforderlichen Sorgfalt angestellt worden wäre; allein ich glaube diese Mühe Denen überlassen zu dürfen, die noch nicht, so wie ich, von der Gährungsfähigkeit des Milchsuckers überzeugt sind.

XVIII. *Beschreibung zweier neuen Lampen; von H. Hefs.*

1) Lampe für Analysen organischer Körper.

In der Voraussetzung, daß schon Mancher gewünscht habe, bei verschiedenen Versuchen, z. B. bei der Analyse organischer Körper mittelst Kupferoxyd, die Wein- geistflamme statt des Kohlenfeuers zu benutzen, aber aus Mangel an einer passenden Vorrichtung davon abgehalten sey, will ich es wagen, hier eine Lampe zu beschreiben, welche mir die gewünschten Dienste, wenigstens eben so gut als das Kohlenfeuer geleistet hat. — Die Lampe wird aus Weißblech (ja *nicht* aus Messing) gefertigt. Sie besteht aus zwei neben einander stehenden Rinnen, Taf. I Fig. 1, *aa*, *bb*.

In diese Rinnen stellt man flache Dochthalter, die ebenfalls aus Weißblech gefertigt sind. Zu Anfang können sie etwas breit seyn, etwa 2 Zoll, weiterhin müssen sie aber nur 1 Zoll in Breite halten. Ihre Dicke ist $\frac{1}{3}$ Zoll. Die Hälfte der Dochthalter (d. h. ein Stück von 2 Zoll) ragt aus der Rinne *ab* hervor, die andere Hälfte ist darin versenkt.

Der Dochthalter ist vollkommen durch einen flachen Docht ausgefüllt. Dieser wird wie ein Band von erforderlicher Breite aus Baumwolle gewebt; für die

breiten Dochte legt man dann zwei Lagen zusammen, für die schmälere dient dasselbe Band, nur daß man es der Länge nach zusammenlegt. Der Docht muß den Dochthalter ganz fest ausfüllen, am unteren Rande desselben glatt abgeschnitten werden, am oberen aber nur wenig hervorragen. Die angegebene Höhe des Dochtes, so wie sein festes Einpassen, sind wesentliche Umstände, weil dadurch die richtige Menge vom Weingeist durch Capillarität gehoben wird. Diese darf aber nicht zu groß seyn, damit die Flamme nicht zu sehr in die Höhe steige.

Die Lampe wird aus der Flasche *ee* mit Weingeist gespeist; *d* ist ein Drehkrahnen, ganz nach Art der Gelenke an Gasröhren; *c* ist ein Glasrohr, um den Stand des Weingeistes zu beobachten. Man muß ihn nie höher als bis zur Hälfte der Rinne steigen lassen. Das Verbrennungsrohr legt man frei auf die beiden Ständer *ff*; darauf setzt man die Reiter *g* und *h* auf die Ständer. In Fig. 4 sieht man ein solches Dreieck für sich abgebildet. Ein starker Eisendraht *i* ist in *g* fest genietet, und ruht in *h* auf einem gabelförmigen Ausschnitt.

Hat man nun den übrigen Theil des Apparats, der zur Analyse nöthig ist, in *o* mit dem Verbrennungsrohre verbunden, so stellt man ein Paar breite Dochte auf, und zündet sie sogleich an. Der Bequemlichkeit wegen halte ich die Dochte immer unter Weingeist in einem besonderen verschließbaren Gefäße bereit.

Der Grund, warum das Kohlenfeuer so schwer durch Weingeist zu ersetzen war, liegt bloß in der großen Bequemlichkeit, mit Kohle die Feuerung *allmählig* zu verlängern. Aus diesem Grunde gestehe ich, mehr als ein Mal vom Weingeist zum Kohlenfeuer zurückgekehrt zu seyn. Bei der gegenwärtigen Einrichtung hat man aber den Vortheil, die Feuerung so langsam als man immer will verlängern zu können. Auch hat man den wesentlichen Vortheil, daß der einmal erhitze Theil während

des ganzen Versuchs in derselben Hitze bleibt, da die Speisung mit Weingeist in der ganzen Länge gleichmäßig vor sich geht. — Ich habe bis jetzt nicht für nöthig befunden, beide Rinnen mit Dochten zu besetzen, da eine Reihe schon die hinlängliche Hitze giebt.

Der Eisendraht *i* dient, um den Schornstein *mm*, Fig. 3, darauf zu hängen; durch diesen wird die Flamme fixirt und die Erwärmung ganz gleichmäßig gemacht. — Die Hitze ist so stark, daß Röhren von dem härtesten Glase sich immer biegen. Daher müssen sie durch Blechstreifen *l*, die man zwischen die Dochte stellt, unterstützt werden. Vielleicht wäre das Beste, das Verbrennungsrohr auf ein Gitter von Platindraht zu legen. Um die Flamme zu verlängern, setzt man einen Docht um den andern ein.

Die Rinnen *ab* haben wenigstens 21 Zoll Länge und $2\frac{1}{2}$ Zoll Höhe. Die Fig. 2 stellt den senkrechten Durchschnitt einer solchen Rinne dar. Man hat daran Folgendes zu beachten: Man läßt erst eine Rinne von erforderlicher Länge und nur $\frac{1}{2}$ Zoll hoch über einen Dorn biegen, wie man es in *aa* sieht. Diese Rinne ist dazu bestimmt, den Weingeist von unten dem Dochte *k* zuzuführen. An die Rinne *aa* sind die Seitenwände angelöthet. Die Dochte *k* müssen sich bequem einsetzen lassen, ohne zu wackeln oder ohne geklemmt zu seyn, damit man sie immer nach Belieben verschieben könne.

Ich habe hier die Lampe in ihrer ursprünglichen Gestalt beschrieben, mit Uebergang kleiner Einzelheiten, die Jeder leicht herausfindet. Später habe ich sie für manchen Zweck noch bequemer gemacht, dadurch, daß ich die beiden Rinnen nicht fest, sondern beweglich mit einander verband. Fig. 5 stellt die dazu gebrauchte Vorrichtung dar: *bb* ist ein massives Stück, worin zwei Hähne *aa* eingerieben sind. Sie sind der Länge nach durchbohrt, dann aber noch rechtwinklich auf dieser Richtung, und zwar so, daß ihre Bohrung in

jeder Lage mit *d* und *e* communicirt. *d* ist das Gasge-
lenk, wie in Fig. 1, und *de* das Glasrohr. *zz* sind
zwei Füße von oben gesehen. Die Zapfen der Hähne
werden in den unteren Theil der Rinne *aa*, Fig. 2, ein-
gelöthet. Es versteht sich, daß die Rinne dann am ent-
gegengesetzten Ende einen anderen Zapfen erhält, der
in einer Pfanne, welchen man an dem Ständer *f* anbringt,
zu ruhen kommt. Dadurch dreht sich der obere Theil
b der Rinne um *aa*, wie um eine Axe, und wenn die
Rinnen unten weit (etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll) auseinanderstehen,
so kann man die Dochte oben nach Belieben einander
näheru, je nach Maafsgabe des Gegenstandes, den man
erhitzen will.

2) Glasblase-Lampe.

Die Glasblase-Lampe, Taf. I Fig. 6, ist zuerst von
Hrn. Pecclet angegeben worden, und leistet so vortreff-
liche Dienste, daß ich es der Mühe werth halte, auf die-
selbe aufmerksam zu machen, da sie bis jetzt keinen
Platz in diesen Annalen gefunden hat.

Der Schornstein *mm* ist unwesentlich und kann ab-
genommen werden; dann bleibt eine gewöhnliche Lampe
übrig, etwa der Durchschnitt einer Berzelius'schen
Weingeist-Lampe, nur daß statt des ringförmigen Behäl-
ters das Oel aus einer Speisungsbüchse durch das Rohr
n zugeführt wird. Der Docht muß dick seyn. Man
nimmt etwa drei Dochte, die in einander passen. Der
Durchmesser des inneren Cylinders *kk* beträgt wenig-
stens 1 Zoll und seine Höhe 4 Zoll. Der cylindrische
Kanal der Lampe ist unten ganz fest, mit Ausnahme einer
dünnen Röhre *h*, die dem condensirten Oeldampf Abfluß
verschafft, und die Oeffnung *ii*, durch welche das Rohr
ee geht; dieses hat ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll inneren Durchmes-
ser, seine Oeffnung kann durch aufgesetzte Spitzen ver-
mindert werden. Das Rohr *ee* geht durch einen Kork
ec, der im Kupferrohr *bb* steckt, *aa* ist die Tisch-

platte. Man kann also das Rohr *ee* mit der Hand heben und senken.

Ist die Lampe angezündet und man läßt den Blasbalg spielen, so wird die Flamme nach innen geworfen, das Brennmaterial mischt sich dann mit der Luft, und man sieht einen glühenden Strahl in die Höhe gehen, den man nach Belieben reguliren kann. Drückt man das Rohr *ee* tief herab, so hat man eine breite Flamme für Gegenstände von großen Dimensionen. Hebt man das Rohr *ee* in die Höhe, so hat man eine spitze Flamme. Bei keiner anderen Einrichtung kann man so leicht nach Belieben das Verhältniß zwischen der Menge des zugeführten Brennmaterials und der eingeblasenen Luft abändern, und dadurch sehr verschiedene Temperaturen hervorbringen. Seitdem ich mein Laboratorium mit dieser Lampe versehen habe, habe ich alles weiche Glas daraus verbannt. Das Glas, dessen ich mich jetzt bediene, ist so hart, daß der Glasbläser mir nur ungern, und zwar nur leichte Gegenstände daraus fertigen will. Retortenhälse von Daumesdicke, von dem härtesten Glase, ziehe ich auf dieser Lampe mit Bequemlichkeit aus.

XIX. *Notiz über den Goldsand am Ural.*

Man hat kürzlich am Ural die wichtige Entdeckung gemacht, daß durch Auswaschen aus dem Sande nur ein sehr geringer Theil des darin enthaltenen Goldes erhalten wird. Der Obrist Amossof veranstaltete Proben des goldhaltigen Sandes auf nassem Wege, und fand darin von 80 bis 100 Mal mehr Gold, als aus derselben Quantität sonst ausgewaschen wurde. Es schien ihm daher möglich den Goldsand zu verschmelzen; man setzte 2818 Pud in einen Hohofen, und erhielt, außer der Schlacke, 50 Pud an goldhaltigem Gufseisen. Diese

Quantität Eisen enthielt 6 Pfund und $7\frac{1}{3}$ Solotnik Gold. Durch Verwaschen des Sandes würde man nur $\frac{1}{25}$ oder $\frac{1}{30}$ dieser Quantität Goldes erhalten haben. Es werden gegenwärtig von sachkundigen Männern Versuche angestellt, um diese Entdeckung gehörig zu benutzen.

Wenn man bedenkt, daß Rußland, um 400 Pud Gold zu gewinnen, jetzt an 160 Millionen Pud Sandes auswäscht, so leuchtet gleich die Unmöglichkeit ein, eine solche Masse Sandes zu verschmelzen. Es ist aber auch eben so einleuchtend, daß wenn man sich auf die Bearbeitung einer nur geringen Masse Goldsand, durch schickliche Processe, beschränkt, man zugleich die jährliche Ausbeute wird vermehren, und diesen Theil des Bergbaues auf eine lange Reihe von Jahren dem Lande sichern können. Diefes ist auch gerade der Gesichtspunkt, den der berühmte Staatsmann, der diesen Zweig administriert, sogleich aufstellte.

XX. *Das Affiniren durch Krystallisation, ein neuer metallurgischer Process zur Scheidung des Bleis vom Silber.*

(Aus einem Bericht des Hrn. Le Play in den *Annales des Mines*, Ser. III Vol. X p. 381.)

Die metallurgischen Processe, welche zur Behandlung silberhaltiger Bleierze angewandt werden, haben in ihrem ersten Theil, wie verschieden sie sonst auch sind, immer die Ausziehung des metallischen Bleis zum Zweck. Das Silber concentrirt sich natürlich in dem Blei, ohne daß man die Vereinigung beider durch irgend eine Maßregel zu begünstigen brauchte. Es bleibt dann nur noch übrig, das Blei vom Silber zu trennen. Bisher kannte man, um dahin zu gelangen, nur ein einziges Verfahren, bestehend aus folgenden Operationen:

1) Dem *Abtreiben*, d. h. dem Erhitzen des silberhaltigen Bleis über seinen Schmelzpunkt, auf einem Heerde von erdiger Substanz, und unter der Wirkung eines Luftstromes, der das Blei zu Glätte oxydirt, das Silber aber, fast im Zustande der Reinheit, auf dem Heerde zurückläßt.

2) Der *Reduction* der Glätte zu metallischem Blei.

3) Der *Schmelzung* des Treibheerdes Behufs der Reduction des darin eingezogenen Bleioxyds.

Das Abtreiben mit den beiden ergänzenden Operationen hat verschiedene Nachtheile. Durch den Luftstrom werden bleihaltige Substanzen fortgeblasen und in der Hütte herumgeführt, die einen schädlichen Einfluß auf die Gesundheit der Arbeiter ausüben. Beim Abtreiben, Reduciren der Glätte, und Schmelzen des Heerdes gehen wenigstens sieben Procent metallischen Bleis verloren. Es ist viel Brennmaterial und eine bedeutende Geschicklichkeit zur Handhabung der Operation erforderlich. Die Folge davon ist, daß man viele Bleie, obwohl sie einen ganz beträchtlichen Antheil Silber enthalten, nicht mit Vortheil abtreiben kann.

Das neue Verfahren, von Hrn. Pattinson, einem englischen Hüttenmann zu Newcastle, erfunden ¹⁾, ist für die Gesundheit der Arbeiter nicht nachtheilig, giebt nur einen Bleiverlust von gewöhnlich unter zwei Procent, und ist so ökonomisch, wenigstens unter den Bedingungen seiner Anwendung in England, daß man es mit Vortheil auf silberarme Bleie anwenden kann, die bisher nicht ohne Verlust behandelt werden konnten.

Das in seinem Principe sehr einfache Verfahren ist folgendes: Nachdem man die Legirung von Blei und Silber in vollen Fluß gebracht hat, läßt man sie sehr

1) Es wird nicht allein zu Newcastle angewandt, sondern ist auch später, durch Herrn John Taylor, auf den Hütten zu Bagill Hall, bei Holywell, in Flintshire mit großem Erfolge zur Ausführung gebracht.

langsam erkalten, und rührt sie dabei fortwährend mit einer Krücke um. Von einem gewissen Zeitpunkt an setzt sich dabei aus der Flüssigkeit eine stets zunehmende Menge unvollkommener Krystalle ab, ganz wie unter denselben Umständen die Lösung eines in der Wärme mehr als in der Kälte löslichen Salzes. Analysirt man die krystallisirte Masse, welche man mit einer Kelle herausschöpfen kann, und die flüssige Masse, welche mit einer Mutterlauge zu vergleichen ist, so findet man, daß die erstere viel ärmer, und die letztere viel reicher an Silber ist als die ursprüngliche Legirung. Begreiflich sind auch die aus dem flüssigen Bade ausgeschiedenen Krystalle desto silberärmer als die Masse derselben geringer ist, und umgekehrt ist das zurückgebliebene flüssige Metall desto reicher als der Antheil der herausgenommenen Krystalle beträchtlicher ist.

Die Erfahrung hat gelehrt, wenigstens unter den Umständen, unter denen man bisher in englischen Hütten arbeitete, daß die nämliche Erscheinung sich immer einstellt, welch einen Silbergehalt die Legirung auch haben mag. Und wenn man daher eine gegebene Legirung und die daraus entspringenden Producte successiv dieser Scheidungsmethode unterwirft, so erhält man zwei Reihen von Legirungen, solche die immer reicher, und solche die immer ärmer werden, ohne daß dieses doppelte Resultat in der Operation eine andere Gränze fände als die, welche von ökonomischen Verhältnissen abhängt. In den Hütten, wo ich die neue Methode ausüben sah, sagt Hr. Le Play, begnügte man sich, das arme Blei auf den Gehalt von Glätten-Blei, und das reiche Blei auf den zehnfachen Silbergehalt der ursprünglichen Legirung zu bringen; da sie aber nur den zehnten Theil des der Krystallisation unterworfenen Bleis enthält, so wird der Verlust bei der Kupellation offenbar auf ein Zehntel von dem bei der alten Methode stattfindenden reducirt (d. h. von 0,07 auf 0,007).

Die neun Zehntel Blei werden in den Handel gebracht, ohne einen anderen Abgang erlitten zu haben, als den, welcher aus dem Umschmelzen einer kleinen Menge Krätze entspringt, die man zu Anfange der Operation von der Oberfläche des Bleibades abnimmt. Dieser Verlust beträgt höchstens 0,5 Procent, so daß der Gesamtverlust unter 2 Procent bleibt. Da man übrigens nur eine sehr geringe Menge Metall abzutreiben hat, so kann man diese Operation mit aller wünschenswerthen Langsamkeit ausführen, und die nachtheiligen Einwirkungen der Bleidämpfe auf die Gesundheit der Arbeiter beinahe vollständig vermeiden.

Das Affiniren durch Krystallisation ersetzt also das Abtreiben nicht ganz; aber, was fast auf dasselbe hinausläuft, es erlaubt, den Antheil Blei, welcher dieser letzteren kostbaren Operation unterworfen werden muß, nach Belieben und in einem bedeutenden Verhältniß zu verringern.

Die neue Methode ist in ihrem Princip so einfach, daß Jeder, der mit metallurgischen Arbeiten vertraut ist, sie auch in Ausführung zu bringen wissen wird. In Newcastle besteht die Vorrichtung aus drei halbkugelförmigen Kesseln von Gufseisen, 1^m,2 im Durchmesser und 0^m,006 in Wanddicke, die mittelst eines ringförmigen Randes neben einander auf einem massiven Mauerwerke ruhen, in welchem die Züge für das Feuer befindlich sind. Jeder Kessel hat am Boden einen Kanal, durch welchen man nach Belieben das flüssige Metall ablassen kann. Drei Tonnen (1 Tonne = 20 Centner zu 112 Pfund) silberhaltigen Bleies werden zur Zeit in jedem Kessel zum Flufs gebracht. Wenn die Schmelzung vollständig eingetreten ist, wird das Feuer unter dem Kessel fortgenommen, und der Ofen durch Ziegeln und Lehm luftdicht verschlossen. Dann wird die flüssige Masse durch einen runden Eisenstab, der vorn in eine Schneide ausläuft, umgerührt; und es ist dabei keine

andere Vorsicht zu gebrauchen, als diesen Stab überall herumzuführen, besonders an dem Umfang der Oberfläche, wo das Metall eine Neigung hat, in Masse zu stehen. Die Krystalle werden mit einem, zuvor ein wenig über die Temperatur des Bades erwärmten Schaumlöffel herausgenommen; die flüssige Masse tröpfelt durch die Löcher desselben ab, und die teigige, löcherige, halbkrySTALLINISCHE Masse bleibt darin. Wie viel von dieser Masse herauszubolen sey, hängt vom Silbergehalt der in Fluß gebrachten Legirung ab. Ist sie arm, so nimmt man $\frac{2}{3}$ an Krystallen heraus und läßt $\frac{1}{3}$ flüssig zurück, ist sie reicher, so kehrt man dieß Verhältniß um.

Der übrige Theil von Hrn. Le Play's Bericht betrifft die ökonomische und commercielle Seite des neuen Verfahrens; wir übergehen ihn indeß, wie wichtig er auch ist, als nicht in unserem Bereiche liegend, da wir nur zur Absicht hatten, die Leser auf die sonderbare Thatsache aufmerksam zu machen, daß silberhaltiges Blei leichtflüssiger ist als reines Blei, und letzteres in starrem Zustand specifisch schwerer als die flüssige Legirung.

XXI. *Notiz über die Schmelzbarkeit des Iridiums.*

Bekanntlich hat Children, indem er seine riesenhafte volta'sche Säule durch kleine Iridiumstückchen entlud, geschmolzene Kügelchen dieses Metalls erhalten. Dessen ungeachtet ist es bisher noch nicht gelungen, hinlänglich große Stücke desselben in Gestalt eines Regulus darzustellen, um seine Eigenschaften in diesem Zustande genauer untersuchen zu können. Denn als Berzelius versuchte, die Schmelzung vor einem Knallluftgebläse auf einer Unterlage von feuerfestem Thon zu bewerkstelligen, senkte sich das Metall, ohne eine Verände-

rung zu erleiden, in den schmelzenden Thon ein. Man kann diesen Umstand indessen leicht beseitigen, wenn man den Versuch auf einer gut ausgebrannten Löthrohrkohle vornimmt. Auf diese Weise gelingt es, nicht nur einzelne Stückchen in Flufs zu bringen, sondern selbst mehrere derselben zu einer vollkommen geflossenen Metallkugel zusammenzuschmelzen. Hr. Döbler hat während seiner Anwesenheit hieselbst auf meine Veranlassung die zuvorkommende Güte gehabt, diesen Versuch mit dem colossalen Knallgebläse seines Cary'schen Mikroskops anzustellen. Man kann mit Hülfe dieses Apparats Iridiumstücke von dem Gewichte eines Grammen in einigen zum vollkommenen Flufs bringen. Die Lichtentwicklung ist dabei so bedeutend, daß sie dem Glanze von mehreren Hundert Kerzen gleichkommt. Das Metall frittet sehr bald an den Ecken zusammen und schmilzt dann mit blanker Oberfläche zu einer Kugel. Es zeigt sich dabei eine schwache Verdampfung an der Oberfläche, die indessen, da das Metall dabei nicht an Gröfse und Gewicht abnimmt, augenscheinlich von den in der Kohle enthaltenen Oxyden herrührt, die nach dem Erkalten als ungefärbte Schlacken einzelne Stellen des Regulus überziehen. Der Versuch gelingt am besten, wenn man das Metall so nahe als möglich an die Oeffnung der ausströmenden Gase bringt. Das Iridium scheint dann eine bedeutende Menge Gas zu absorbiren, welches beim Erstarren wieder entweicht, und ganz ähnlich wie beim Silber die Erscheinung des Spratzens bewirkt. Das Metall zeigt nach dem Erkalten gleichsam kleine Auswüchse auf der Oberfläche, im Innern aber viele Höhlungen, die man beim Abfeilen der Stücken bemerkt.

Das zu dem Versuche angewandte Iridium war nach Wöhler's Methode dargestellt, und zeigte sich frei von fremden Beimischungen. Ein 0,4 Grammen schwerer Regulus, der aus acht Stückchen zusammengesetzt war, besafs einen sehr ausgezeichneten Metallglanz, weifse Farbe,

zwei-

zwischen der des Silbers und Zinns, und zum Theil spiegelnde, zum Theil matte Oberfläche, auf der sich eine Anlage zur krystallinischen Bildung erkennen liefs. Das Metall ist in diesem Zustande ebenfalls sehr spröde, und zerspringt unter dem Hammer in kleine Stücken, welche einen ausgezeichnet glänzenden feinkörnigen Bruch zeigen. Es ist härter als Eisen, läfst sich leicht feilen, und ist sehr politurfähig. Im Inneren zeigen sich viele Höhlungen, die sich selbst durch mehrmaliges Umschmelzen des Metalls nicht entfernen lassen, und wahrscheinlich von absorbirtem Knallgase herrühren. Das specifische Gewicht läfst sich daher auch nicht mit Sicherheit bestimmen. Ich habe es nie über 15,93 gefunden, obwohl man annehmen kann, dafs es bei dem dichten Metall viel bedeutender ist.

Das Iridium läfst sich leicht mit anderen Metallen direct legiren. Bis zum Schmelzen erhitzt und mit Kupfer in Berührung gebracht, vereinigt es sich leicht damit. Schon eine höchst geringe Menge Kupfer bewirkt eine blafsrothe Färbung. Eine Legirung aus 1 Theil Iridium und 2 Theilen Kupfer, besitzt eine blafsrothe Farbe, läfst sich sägen, bohren, feilen und unter dem Hammer plattschlagen, schmilzt verhältnifsmäfsig leicht, ist sehr politurfähig und scheint sich unverändert an der Luft zu erhalten.

R. Bunsen.

XXII. *Neue Methode zur Auflösung des Iridiums; von L. R. Fellenberg in Bern.*

Wie bekannt, ist unter den mit dem Platin vorkommenden Metallen das Iridium eins derjenigen, welche sich nur schwer in den Auflösungsstand versetzen lassen; auch geben die darauf bezüglichen Vorschriften in den Lehrbüchern selten so genügende Resultate, daß man darnach die ganze Menge des zu behandelnden Metalls mit einem Male aufgelöst erhielte. Mehre Versuche mit diesem Metall, die ich unter Anleitung des Hrn. Prof. Brunner anstellte, haben mich indeß eine Methode auffinden lassen, die an Kürze und Ausführbarkeit im Großen der von Hrn. Prof. Wöhler gleich kommt, und überdies den Vortheil besitzt, das Iridium als einfaches Chlorid, das in Wasser leicht löslich ist, zu liefern, während man nach jener das Iridium nur als alkalisches Doppelchlorür in Auflösung bekommt.

Mein Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Chlors, mit Hülfe der Wärme die meisten, wenn nicht alle Schwefelmetalle in entsprechende Chlormetalle umzuwandeln. Folgendes ist der Gang desselben.

1) Wird das aus den Platinerzen erhaltene Iridium, gleichviel ob es Osmium enthalte oder nicht, in einem Achatmörser zum feinsten Pulver zerrieben; davon hängt zum großen Theil das Gelingen des Versuches ab. Dieß Pulver wird nun mit seinem dreifachen Gewicht Schwefelblumen und dem sechsfachen Gewicht trocknen kohlensauren Kalis oder Natrons gemischt, in einem gut verschlossenen Porcellantiegel nach und nach erhitzt, und endlich so lange stark rothglühend erhalten, bis keine schwefligen oder Schwefel-Dämpfe mehr wahrgenommen werden können. Nach dem Erkalten des Tiegels wird

die braunschwarz gewordene Masse zu Pulver zerrieben und darauf so lange mit siedendem Wasser gewaschen, als dieses noch auf eine Bleilösung reagirt. Durch bloßes Abgießen läßt sich das Schwefeliridium leicht von der Flüssigkeit trennen. Endlich trocknet man dieses wohl aus, damit es keine Feuchtigkeit mehr enthalte, und reibt es wieder zu feinem Pulver. War alles Iridium in Schwefelmetall verwandelt worden, so ist man des Erfolgs gewiß; dazu war aber die große Zertheilung des Metalles nothwendig.

2) Bringt man das Schwefeliridium in eine Kugelhöhle, und setzt diese mit einem Apparat in Verbindung, in welchem trocknes Chlorgas entwickelt wird. Zuerst wird der Apparat mit trockenem Chlorgas gefüllt, und hierauf das Schwefeliridium in der Kugel durch eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug erhitzt. So wie die Hitze einwirkt, entwickeln sich Chlorschwefel und Schwefel, die überdestilliren, aber nicht aufgefangen werden. Die Masse, die bis dahin schwarz, krystallinisch und glänzend war, wird nun braun und endlich rothgelb. Wenn kein Chlorschwefel sich mehr zeigt, wird die Hitze bis zum starken Rothglühen der Kugel gesteigert, und noch so lange Chlor über die Kugel geleitet, bis keine Veränderung mehr wahrzunehmen ist.

Hiemit ist nun der Versuch beendet. Man entfernt das Feuer, und läßt den Apparat, mit Chlor gefüllt, erkalten. Das Chloriridium bildet nun eine orangefarbene Masse, die sich in kaltem destillirten Wasser augenblicklich mit dunkel orangerother Farbe zur klaren Flüssigkeit, ohne allen Rückstand, auflöst. Die Lösung ist Iridiumchlorid. Manchmal hat sie einen Stich in's Purpurfarbene und kann dann möglicherweise Sesquichlorid enthalten. Ist ein Rückstand geblieben, so besteht derselbe entweder aus Iridiummetall, oder Kiesel sand, oder glänzendweißen Blättchen von Osmiumiridium, die allen früheren Einwirkungen entgangen sind; letztere können

leicht durch Schlemmen von den andern Substanzen getrennt werden.

Dieſs iſt nun meine Methode, das Iridium aufzulöſen. Sie kann auf alle Platinrückſtände angewandt werden, und giebt ein leichtes Mittel an die Hand, mehre Subſtanzen zu trennen.

Iſt Osmium im Iridium, ſo befolge ich denſelben Weg, biſ auf die Behandlung mit Chlor, das ich dann *feucht* anwende.

Sobald nämlich der Chlorschwefel abdeſtillirt iſt, zeigen ſich weiſſe dicke Nebel, die in einer kalten Röhre zu einer ſchön weiſſen kryſtalliniſchen Maſſe von Osmiumſäure ſublimiren, während alles Iridium in der Kugel bleibt. Wäre das Chlor trocken, ſo würde ſich Osmiumchlorid ſublimiren, das ſich noch weit ſchwieriger als das Osmiumoxyd condensirt, und daher leicht von dem überſchüſſigen Chlor fortgeführt wird. Durch feuchtes Chlor erhält man aber die Osmiumſäure iſolirt, und kann ſie in einer langen, weiten, kalt gehaltenen und am Ende fein ausgezogenen Röhre bequem auffangen, während alles Chloriridium in der Kugel bleibt. Auf dieſe Weiſe können beide Metalle geſchieden werden.

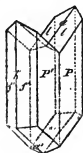
Auf den Umſtand, daſs *feuchtes* Chlor die Trennung vom Osmium und Iridium begünſtigt, bin ich durch Zufall gekommen, indem ich bei einem ſolchen Verſuche bemerkte, daſs, ſobald die Röhre, welche das Chlorcalcium enthielt, um darin das Gas zu trocknen, feucht war und ſobald aller Chlorschwefel übergetrieben worden, ſich weiſſe Nebel von Osmiumoxyd bildeten, die ich dann in einer kalten langen Glasröhre auffing, und an ihrer kryſtalliniſchen Form, und ihrer Reaction gegen ſchweflige Säure und Galluſtinktur ſogleich erkannte. Bei vollkommen trockenem Chlor erhält man keine Spur von Osmiumoxyd, ſondern nur Chlorid, das ſich als braunrothes kryſtalliniſches Pulver condensirt, aber auch noch größtentheils fortgeführt wird. Um es nicht zu ver-

lieren, fing ich es in einer Flasche mit destillirtem Wasser auf, und spülte nachher mit diesem Wasser die Röhre aus, um alles Chlorosmium beisammen zu haben. In trockner Form erhielt ich es durch gelindes Verdampfen der Flüssigkeit; es bildete nun ein braunrothes krystallinisches Pulver, das dem Kalium-Iridiumchlorid ähnlich sieht, und sich mit goldgelber Farbe im Wasser löst.

XXIII. Ueber die Bestimmung der Ausdehnung krystallisirter Körper durch die Wärme; von E. Mitscherlich.

(Vorläufige Notiz; aus den Berichten der K. Preuss. Academie der Wissenschaften.)

Zu dieser Bestimmung wendet der Verfasser entweder natürliche Zwillinge an, oder legt geschliffene Krystalle nach Art der Zwillinge zusammen, welche er mittelst eines Kitts, der die Kochhitze des Wassers verträgt, verbindet. Von den natürlichen Zwillingen eignen sich zu diesen Versuchen insbesondere die des Gypses, welche durch die Fläche *ff* mit einander verbunden sind.



Perpendicularär gegen die Flächen ff werden zwei andere parallele Flächen C geschliffen,



so daß man einen durch die Flächen fPC begränzten Körper erhält. Die Flächen CC geben bei der Temperatur, bei welcher sie geschliffen werden, nur ein Bild.



Erwärmt oder erkaltet, giebt jede Fläche zwei Bilder; eine



zeigt einen einspringenden ($C : C'$), die andere einen ausspringenden Winkel ($C'' : C'''$); da diese Winkel für eine Temperaturdifferenz von 10° C. ungefähr $1\frac{1}{2}'$ betragen, so kann man die ungleiche Ausdehnung dieser Krystalle von 10° zu 10° mit bloßen Augen erkennen.

Die Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen wurde nach dieser Methode mit den für diese Erscheinungen wichtigsten Substanzen vorgenommen; mit dem Gyps, dem Kalkspath, dem Bitterspath, dem Arragonit, dem schwefelsauren Baryt u. s. w. Zur Erwärmung der



Krystalle dient ein Kasten mit doppelten Wänden, zwischen welche Wasser- oder Alkohol-dämpfe geleitet werden; in dem



Kasten ist ein Apparat zur genauen Einstellung der Krystalle angebracht. Durch ein dreifüßiges Fernrohr wird das Bild einer oberhalb der Mitte des Objectivs befindlichen erleuchteten Spalte, welches von den Flächen der Krystalle reflectirt wird, beobachtet. Die Entfernung der von den beiden Flächen reflectirten Bilder werden vermittelst zwei Mikrometerfäden gemessen. Aus diesen Entfernungen wird die Winkelveränderung bestimmt; bei den einzelnen Messungen übersteigen die Unterschiede nicht eine Secunde. Durch diesen Apparat wurden die Winkelveränderungen der Krystalle viel genauer bestimmt, als es vorher durch die Messung des ganzen Winkels bei verschiedenen Temperaturen möglich war, doch stimmten die Versuche genauer, als man es hätte erwarten sollen, mit den früheren Messungen überein. Man erreichte vermittelst dieser Methode eine so große Genauigkeit, daß es möglich war, die Verschiedenheit der Ausdehnung für verschiedene Temperaturintervalle zu bestimmen.

Eine Vergleichung zwischen der Zusammenziehung, welche die Krystalle beim Erkalten erleiden, und welche bei der chemischen Verbindung stattfindet, zeigt, daß die Zusammenziehung in beiden Fällen stets in derselben Richtung stattfindet, aber nicht in demselben Verhältniß. Hat nämlich bei der Bildung chemischer Verbindungen, z. B. der kohlensauren Kalkerde, und der kohlensauren Magnesia dieselbe Zusammenziehung stattgefunden, oder liegen die Atome in gleicher Entfernung,

so verhalten sich die specifischen Gewichte dieser Verbindungen, wie ihrer Atomengewichte also wie 632,46 : 534,79; da der Kalkspath ein specifisches Gewicht von 2,721 hat, so müßte das der kohlensauren Magnesia 2,3 betragen, es beträgt jedoch 3,01; in der letzteren Verbindung liegen die Atome einander dadurch näher. Die Masse ist dichter, es hat also eine Zusammenziehung stattgefunden, und zwar, da der Winkel des Kalkspath-rhomboëders $105^{\circ} 4'$, der des Rhomboëders der kohlensauren Magnesia $107^{\circ} 22\frac{1}{4}'$ beträgt, nach derselben Richtung, nach welcher die Zusammenziehung durch Erkaltung stattfindet.

XXIV. *Analyse eines Antimonerzes vom Nasafjeld in Lapland; von M. C. J. Thaulow aus Christiania.*

Das Mineral, dessen chemische Zusammensetzung in dem Folgenden angeführt werden soll, ist bleigrau, metallisch glänzend, und findet sich in gerad- und gleichlaufend-fasrigen Massen am Nasafjeld in Lapland. Vor dem Löthrohre verhält es sich wie eine Verbindung von Schwefelantimon und Schwefelblei. Das Vorkommen in gerad- und gleichlaufend-fasrigen Zusammensetzungsstücken ließ vermuthen, daß das Mineral Jamesonit seyn möchte, aber die Düntheit der Zusammensetzungsstücke machte es unmöglich zu bestimmen, ob es den Hauptcharakter des Jamesonit, die Spaltbarkeit rechtwinklig gegen die Axe der Zusammensetzungsstücke, habe. Aus diesen Gründen veranlaßte mich Hr. Prof. G. Rose eine Analyse von dem Mineral zu unternehmen, die ich alsdann im Laboratorium des Hrn. Prof. H. Rose anstellte.

Die Analyse geschah mittelst Chlorgas. Das Mineral wurde zu dem Ende, in eine Glasröhre gebracht,

die in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasen war. Das eine weitere rechtwinklig gebogene Ende der Glasröhre wurde in eine ziemlich geräumige Flasche geleitet, welche zur Hälfte mit Wasser gefüllt war, welches Salzsäure und etwas Weinsteinsäure enthielt. Alsdann wurde das andere Ende der Glasröhre mit dem Chlorentwicklungsapparate in Verbindung gesetzt und das Mineral einem laugsamen Strome von trockenem Chlorgas ausgesetzt. Obgleich die Antimonverbindung nicht gepulvert, sondern in ziemlich grossen Nadeln angewendet wurde, war die Einwirkung des Chlors dennoch heftig, so daß die Zersetzung unter bedeutender Wärmeentwicklung vollständig geschah, ohne daß äussere Wärme angewendet zu werden brauchte. Nach beendigter Einwirkung des Chlors wurden die gebildeten flüchtigen Chlorverbindungen mit Hülfe einer Spirituslampe in die vorgelegte Flasche überdestillirt, während das gebildete Chlorblei in der Kugel zurückblieb, und zwar mit weisser Farbe und unter Beibehaltung der Form der angewandten Antimonverbindung. Es zeigte sich hierbei keine Spur von Eisenchlorid. Das so erhaltene Chlorblei wurde, nachdem es in der abgesprengten Kugel gewogen war, mit vielem warmen Wasser behandelt. Hierdurch wurde aber nur der grösste Theil davon aufgelöst, weshalb zuletzt das Chlorblei mit Salzsäure übergossen wurde, um das sich etwa gebildete basische Chlorblei aufzulösen. Es blieb dennoch ein Rückstand, dessen Menge bestimmt wurde; vor dem Löthrohre verhielt sich dieser Rückstand wie reine Kieselsäure. Diese Einmischung von Quarz, welcher gleichfalls in kleinen Nadeln erhalten wurde, war in dem Mineral durchaus nicht durch das Auge zu entdecken, obgleich die Menge 6,85 Proc. betrug. Die Auflösung des Chlorbleis wurde mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, und so aus dem, durch Glühen des oxalsauren Bleis beim Zutritt der Luft erhaltenen Bleioxyde die Menge des Bleis gefunden.

Der Schwefel war als Chlorschwefel überdestillirt, welcher in der Flüssigkeit so zersetzt wurde, daß sich durch die feuchte Atmosphäre von Chlorgas Schwefelsäure bildete, während ein Theil des Schwefels sich als reiner Schwefel abschied. Der abgeschiedene Schwefel wurde in einem Becherglase ausgewaschen und getrocknet, alsdann in einem Platintiegel gewogen; welche Methode der, den Schwefel auf einem gewogenen Filtrum zu bestimmen, vorzuziehen ist. Die in der Flüssigkeit gebildete Schwefelsäure wurde als schwefelsaurer Baryt bestimmt; es war aber zugleich mit dem schwefelsauren Baryt etwas weinsteinsaurer Baryt niedergefallen, welcher durch's Glühen in kohlen-sauren Baryt verwandelt war, weshalb der geglühte und gewogene schwefelsaure Baryt mit etwas Salzsäure digerirt, und alsdann von Neuem ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen wurde. Der in dem erhaltenen schwefelsauren Baryt enthaltene Schwefel wurde zu dem erhaltenen reinen Schwefel addirt, und auf die Weise die ganze Menge des Schwefels gefunden.

Das Antimon, welches als Antimonchlorid in die Flasche überdestillirt und von der Flüssigkeit so zersetzt worden war, daß sich Antimonsäure gebildet hatte, wurde, nachdem der überschüssig hinzugesetzte Baryt mit Schwefelsäure entfernt war, durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen. Das gebildete Schwefelantimon wurde nicht filtrirt, bevor an der Luft aller überschüssige Schwefelwasserstoff verflüchtigt war; alsdann aber auf ein gewogenes Filtrum gebracht. Das Schwefelantimon, welches auf die Weise erhalten wurde, war aber keine bestimmte Verbindung, sondern enthielt noch mehr Schwefel wie die der Antimonsäure entsprechende Schwefelverbindung (durch Zersetzung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs), weshalb die Menge des Antimons nicht daraus durch Rechnung gefunden werden konnte. Es wurde daher der Theil des getrockneten

Schwefelantimons, welcher sich ohne Reiben vom Filtrum ablöste, in eine Glasröhre gebracht, die in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasen war, und alsdann durch einen Strom von trockenem Wasserstoffgas reducirt. Auf diese Weise wurde die Menge des Antimons in dem angewendeten Schwefelantimon direct gefunden, welches, auf die ganze Menge des erhaltenen Schwefelantimons berechnet, die ganze Menge des in der Antimonverbindung enthaltenen Antimons gab. Die Flüssigkeit, aus welcher das Antimon als Schwefelantimon niedergeschlagen war, enthielt kein Eisen, so wie auch, wie schon oben angeführt, das erhaltene Chlorblei eisenfrei war. — Bei einer früheren Analyse wurde auf dieselbe Weise verfahren, nur wurde die Menge des Antimons gefunden, indem von dem erhaltenen Schwefelantimon der Schwefel bestimmt wurde, welcher, von dem Schwefelantimon subtrahirt, die Menge des Antimons gab. Bei dieser ersten Analyse wurde aber, zufälliger Umstände wegen, die Kieselsäure in dem erhaltenen Chlorblei nicht bestimmt, weshalb ich hier nur die Resultate der zweiten Analyse anführe.

Bei der Analyse wurde gefunden:

Schwefel	18,86
Antimon	24,60
Blei	55,57
	<hr/>
	99,03.

Aus dieser Analyse ergibt sich für das Mineral die chemische Formel Pb^3Sb . Wenn man nach dieser wiederum die Zusammensetzung berechnet, so erhält man:

Schwefel	18,095
Antimon	24,125
Blei	57,78
	<hr/>
	100,00

welche berechnete Zusammensetzung mit der gefundenen

übereinstimmt; die gefundene Menge Blei ist etwas geringer als die berechnete, welches auch bei den von H. Rose angestellten Analysen der übrigen Verbindungen des Schwefelantimons und dem Schwefelblei der Fall ist ¹⁾, was wahrscheinlich einer kleinen Beimengung von Antimonglanz zuzuschreiben ist.

Das Mineral kommt hiernach in seiner chemischen Zusammensetzung mit dem überein, welches Boulanger analysirt hat ²⁾, und welches in der Gegend von Molières in Frankreich vorkommt; wiewohl das von Boulanger analysirte Mineral viel weniger rein ist, als das von Lapland, welches ich analysirt habe.

Boulanger fand nämlich darin:

Quarz	0,6
Schwefelkies	5,6
Antimon	23,2
Blei	49,0
Eisen	1,1
Kupfer	0,8
Schwefel	16,9
	<hr/>
	97,2.

Oder wenn man von der Gangmasse absieht:

Schwefelantimon	35,0
Schwefelblei	62,1
Schwefeleisen	1,9
Schwefelkupfer	1,1
	<hr/>
	100,1

welches, abgesehen vom Eisen und Kupfer, zur Formel Pb^3Sb führt. Es ist demnach dieselbe Verbindung, welche im Bournonit in Verbindung mit Schwefelkupfer und

1) Annalen, Bd. XV S. 451 und 573.

2) Annalen, Bd. XXXVI S. 484.

Schwefelantimon enthalten ist ¹⁾, so wie auch die analoge Verbindung des Schwefelantimons mit dem Schwefelsilber im dunkeln Rothgülden vorkommt ($\text{Ag}^{\text{III}}\text{Sb}$).

Aus dem Obigen geht hervor, daß das analysirte Mineral ein eigenthümliches ist. Da es noch keinen Namen besitzt, so schlage ich vor, es nach Boulanger, der es zuerst kennen gelehrt, *Boulangerit* zu nennen.

XXV. *Nachträgliches über den Ausbruch des Cosegüina.*

Zur Vervollständigung der früher in den Annalen (Bd. XXXVII S. 447) gegebenen Nachricht von diesem furchtbaren Ausbruch, glauben wir hier aus einem seitdem (in den *Philosoph. Transact. f.* 1836, *pt. I p.* 27) erschienenen Aufsatz des Hrn. Alexander Caldcleugh noch Folgendes mittheilen zu müssen.

Der *Cosegüina* (so nennt Hr. C. den Vulkan) liegt unter 13° N.Br. und $87^{\circ} 3'$ W.L. von Greenwich, auf der Spitze eines schmalen Vorgebirges, das von Ost durch Süd nach Norden laufend, die Bai von Fonseca (gewöhnlich Bai von Conchagua genannt) vom Meere abtrennt. Vermöge dieser Lage wird der Vulkan auf drei Seiten von den Wellen bespült. Seine Höhe ist nur gering, beträgt nicht mehr als 500 engl. Fufs. Von früheren Ausbrüchen kennt man nur zwei, die von den Jahren 1709 und 1809. Seit dem letzten Jahre ist er in Ruhe geblieben bis zu dem entsetzlichen Ausbruch am 20. Januar 1835, dem, nach Hrn. C's Urtheil, unter den Ausbrüchen in neuerer Zeit nur der des Tomboro auf Sumbaya i. J. 1815 an Furchtbarkeit gleich kommen möchte. Belege dazu sind bereits früher zur

Genüge mitgetheilt, und finden sich noch ausführlicher in den voluminösen Berichten, welche die Regierung von Guatemala von allen Seiten über dieses Ereigniß erhalten hat. Hr. C. bemerkt dazu, man könne diese Berichte, deren Verfasser wenig oder gar nicht in der klassischen Literatur bewandert seyen, unnöthig lesen, ohne nicht überrascht zu werden von der Aehnlichkeit der Schilderung, selbst in den Ausdrücken, mit der des Plinius von dem Anfang jener Eruption des Vesuvs, welche die Städte Herculaneum und Pompeji begrub. Von weiteren, noch nicht bekannten Einzelheiten, die Hr. C. mittheilt, möchten nachstehende die wichtigsten seyn.

Im Innern der Bai von Fonseca sollen zwei Inseln, von 200 bis 300 Ellen Länge und einigen Ellen Höhe über dem Wasser aufgeworfen worden seyn, angeblich eine Masse von Schlacken und Asche darstellend. Hr. C. vermuthet, sie seyen durch einen dichten Regen von schlackiger Substanz auf zuvor daselbst vorhandene Klippen entstanden, und, obwohl er dieß nur als seine Meinung hinstellt, so glaubt er doch, diese Ansicht werde durch die Thatsache bestätigt, daß das Ufer an der östlichen oder inneren Seite des Vorgebirges durch den Aschenfall um 800 Fuß vorgerückt worden sey. Am 3. März, zwei Monate nach der großen Eruption, war der Vulkan noch in Thätigkeit, ohne indeß Asche auszuwerfen.

In den Districten Segovia, Comagagua, Choluteca, Nacaome und Tegusigalpa folgten den Aschenwolken ungeheure Regengüsse, die einen stinkenden Geruch verbreiteten. Das Eintreten von Regen zu dieser Jahreszeit wurde in Central-Amerika als etwas Aufserordentliches und fast Unerhörtes angesehen.

Die Asche flog bis Chiapa im Norden ¹⁾, 400 Leagues wider Wind vom Vulkan entfernt, ein Beweis von ei-

1) In einer Notiz von Roulin über diesen Ausbruch (*Compt. rend.* 1837, I, p. 801) heisst es Chiapa liege im Westen.

nem Gegenwind in den oberen Regionen der Atmosphäre. Zu St. Anne's, auf Jamaica, wurde am 24. und 25. Jan. die Sonne verdunkelt, und nicht blofs dort, sondern auf der ganzen Insel fielen Schauer von feiner Asche nieder. Die Entfernung in gerader Linie nach Nord-Osten beträgt etwa 700 engl. Meilen; die Asche mufste also im Durchschnitt täglich 170 engl. Meilen zurückgelegt haben.

Kapit. Eden, vom K. Schiff *Conway*, benachrichtigte Hrn. C., dafs er, unter $7^{\circ} 26'$ N. und $104^{\circ} 45'$ W., 900 engl. Meilen von der nächsten Küste und 1100 von dem Vulkan entfernt, vierzig engl. Meilen lang durch schwimmenden Bimstein, zum Theil in Stücken von beträchtlicher Gröfse, gefahren habe.

XXVI. *Clarke's magneto-elektrische Maschine.*

In einer früheren Notiz über diese Maschine (*Annalen*, Bd. XXXIX S. 404) wurde bemerkt, wie gerade derjenige Theil an ihr, durch welchen allein sie sich wesentlich von Saxton's Maschine unterscheidet (d. h. der »Break,« siehe *G* in Fig. 6 Taf. IV Bd. XXXIX), von Hrn. Clarke so undeutlich beschrieben und abgebildet worden sey, dafs man sich keine klare Vorstellung von dessen Einrichtung bilden könne. Um diesem Mangel abzuhelpen, ist der erwähnte Theil, nach einer späteren Notiz des Hrn. C. in Sturgeon's *Annals of Electricity*, Heft 2 S. 145, bereits auf Taf. II Bd. XXXX Fig. 6 und 7, abermals abgebildet, und wir haben nun noch einige Worte zum Verständnifs dieser Abbildung hinzuzufügen.

Fig. 6 stellt die Theile *Z*, *G*, *K*, *I* der früheren Figur dar, doch etwas abgeändert. Statt dafs die Drähte *K* und *L*, welche mit den Enden des Drahtgewindes *FF*

in Verbindung stehen, früher in das Quecksilber eines Kastens *I* gesteckt wurden, befestigt Hr. C., sie jetzt in zwei dicken Messingplatten, welche an die beiden Seiten einer auf der Fußplatte der Maschine errichteten Holzleiste angeschroben sind; der Draht *K* sitzt an seiner Messingplatte mittelst eines senkrechten Messingstabes, in welchem er festgeschraubt ist. Der Draht *L* ist bloß eingeklemmt zwischen die Holz- und die zweite Messingplatte. Die Messingplatten haben oben kleine Löcher zur Aufnahme von Drähten, durch welche sie entweder unter sich oder mit anderen Apparaten (z. B. dem Wasserzersetzungsapparat) verbunden werden können. Wie der Unterbrecher (*Break*) des Stromes beschaffen sey, wird zur Genüge aus der neuen Figur erhellen, zumal aus den Fig. 7 *A* und *B*, welche ihn im Durchschnitt zeigen, eingerichtet für die beiden Fälle, daß er den Strom bei jedem Umlauf ein oder zwei Mal unterbrechen soll. Wie man sieht, ist nämlich die Scheibe *G* so ausgeschnitten, daß der durch Federkraft auf sie drückende Draht *K* ein oder zwei Mal abspringen muß, wobei dann natürlich eine Unterbrechung des Stroms erfolgt. Der Draht *L* drückt dagegen fortwährend auf die Axe *Z*.

Um eine *Leidner Flasche* zu laden, verbindet er die äußere Belegung derselben durch einen umgewickelten Draht mit der Messingplatte, welche den Draht *L* aufnimmt, also mit dem Cylinder *Z* oder dem einen Ende des Drahtgewindes *FF*. Das andere Ende dieses Gewindes setzt er mit den Knopf der Flasche in Verbindung, dadurch, daß er das vordere Ende eines sogenannten Directors (d. h. eines Messingstabes, der in einer hölzernen Handhabe steckt, und an dem in dieser Handhabe steckenden Ende durch einen dünnen Draht verlängert ist, um mittelst dieses mit einem oder dem anderen Ende des Drahtgewindes *FF* verbunden werden zu können) auf den Knopf legt und den Verbindungsdraht am hinteren Ende in ein Loch am Ende der Axe des Unterbrechers *G* steckt. Während der Rotation der Maschine darf der Director den Knopf nur auf einen Moment berühren. Dauert die Berührung länger, so wird die Flasche wieder entladen. Ueberhaupt ist die Ladung nur schwach, doch reicht sie hin, ein Goldblatt-Elektroskop zur Divergenz zu bringen.

I. *Ueber einen Apparat zur Anstellung der Volta'schen Grundversuche; von G. J. Fechner.*

Die Nachweisung derjenigen Elektricität, welche der Condensator aufnimmt, wenn man seine Collectorplatte mit einem heterogenen Metall berührt, das durch den Finger oder überhaupt einen feuchten Leiter mit dem Erdboden communicirt, gelingt wohl Jedem ohne Schwierigkeit. Nicht so ist es, nach den Aeußerungen mehrerer fleißiger Experimentatoren im Gebiete des Galvanismus, mit derjenigen Elektricität der Fall, welche zwei, ohne alle Mitwirkung von Feuchtigkeit isolirt mit einander in Berührung gewesene heterogene Platten nach der Trennung zeigen; ja es scheint, daß mehrere eine, von Nebenumständen unabhängige, Entwicklung von Elektricität bei dieser Versuchsweise bezweifeln. De la Rive sagt ¹⁾, es gelinge so selten, die hiebei auftretende Elektricität darzuthun, daß man keine Theorie darauf gründen könne; Karsten ²⁾: diese Elektricität sey so überaus schwach, daß es oft wiederholter Ladungen des Condensators bedürfe, um sie am Elektrometer bemerklich zu machen, und Parrot ³⁾: er habe den Volta'schen Versuch über 100 Mal wiederholt, sein condensirendes Goldblatt-Elektroskop habe ihm fast stets Zeichen von Elektricität gegeben, aber von der größten Unregelmäßigkeit.

Das Folgende dürfte indess zeigen, daß sich diese

1) Sein *Recherches sur la cause de l'électr. volt.* p. 55.

2) Ueber Contact-Elektricität, S. 2.

3) *Ann. de chim. et de phys.* XLVI p. 362.

Aeusserungen blofs auf eine Mangelhaftigkeit des Verfahrens oder der Instrumente gründen können, welche zum Versuch angewendet worden sind.

Der Kürze halber will ich folgende zwei, zunächst zu vergleichende Verfahrensarten als *erstes* und *zweites* Verfahren unterscheiden.

Erstes Verfahren. Zwei heterogene Platten (Zink, Kupfer) berühren sich im isolirten Zustande mit mehr oder weniger ausgedehnten glatten Oberflächen. Nach Trennung derselben wird die Elektricität der einen an die Collectorplatte des condensirenden Elektroskops übertragen, dessen Condensatorplatte mit dem Boden communicirt. Die Berührung beider Erregerplatten und die Uebertragung an das condensirende Elektroskop wird mehrmals wiederholt, ehe die Platten des Condensator getrennt werden, um den Ausschlag des Elektroskops zu beobachten. Vor jeder neuen gegenseitigen Berührung der Erregerplatten wird diejenige, deren Elektricität nicht an den Condensator übertragen worden ist, in natürlichen Zustand versetzt.

Zweites Verfahren. Die Collectorplatte des condensirenden Elektroskops (beispielsweise von Kupfer), dessen Condensatorplatte mit dem Boden communicirt, wird mit einem Stück heterogenen Metalls (Zink), das durch einen feuchten Leiter mit dem Boden communicirt, in metallische Verbindung gesetzt, und, nach einmaliger beliebiger kurzer Berührung, welche mit beliebig kleiner Berührungsgröfse vorgenommen worden ist, das Metallstück entfernt, oder auch (wenn es etwa an die Collectorplatte gelöthet wäre) daran gelassen, aber seine Communication mit dem Erdboden aufgehoben und nun die Platte des Condensators getrennt.

Schon früher habe ich nachgewiesen ¹⁾ — und das Folgende wird noch sehr vereinfachte Bewährungsmethoden dafür enthalten — dafs diejenige Elektricität, wel-

1) Meine Bearbeitung von Biot's Lehrbuch, III, S. 22.

che während der Berührung zweier heterogener Platten an den Berührungsoberflächen derselben angehäuft ist, sich in einem condensirten Zustande befindet, und ohne Vergleich stärker ist, als die über den übrigen Theil der Oberflächen im freien Zustande verbreitete. Von ersterer, welche bei Trennung der Platten frei wird, und deren Gesamtmenge im directen Verhältniß der sich berührenden Oberflächen steht, hängt der Ausschlag bei dem ersten Verfahren merklich allein ab, indem die, schon während der Berührung auf den Platten vorhandene freie Elektricität gar nicht dagegen in Betracht kommt, wie ich unten noch näher darthun werde. Dagegen hängt von dem, schon während der Berührung freien Antheil Elektricität der Ausschlag bei dem zweiten Verfahren ab, indem dieser Ausschlag auch bei kleinstmöglicher Berührungsgröße und selbst ohne Trennung der Erregerplatten erfolgt. Dafs selbst eine so schwache Elektricität, die man bei dem ersten Verfahren vernachlässigen kann, doch bei dem zweiten einen Ausschlag erzeugt, welcher vergleichbar ist mit dem, der die ohne Vergleich stärkere Elektricität hervorbringt, die durch Trennung zweier heterogener Berührungsoberflächen bei dem ersten Verfahren frei wird, ist darin begründet, dafs bei dem ersten Verfahren der Condensator bei jeder Uebertragung nur die begränzte Menge verdichteter Elektricität aus der Platte absorbiren kann, welche in ihr entwickelt war, mithin sich nur durch oft wiederholte Uebertragungen sättigen kann, dagegen beim zweiten Verfahren, wo die elektromotorische Berührung am Condensator selbst oder einem damit verbundenen Metallstück stattfindet, sich in dem Maafse, als die Elektricität vom Condensator absorbirt wird, neue Elektricität durch die fort-dauernde elektromotorische Wirkung entwickelt, so lange bis der Condensator gesättigt ist, d. h. bis die auf der Collectorplatte frei bleibende Menge Elektricität, von welcher die gebundene ein um so größeres Multiplum

beträgt, je größer die condensirende Kraft ist, gleiche Intensität mit der freien Elektrizität der Platte selbst gewonnen hat. Ist also auch diese Intensität sehr schwach, so wird doch bei hinreichender Condensation des Condensators immer ein deutlicher Ausschlag zu erlangen seyn. Aus denselben Gründen aber muß, wofern man nur bei dem ersten Verfahren die Uebertragung der Elektrizität getrennter Platten an den Condensator recht oft vornimmt, dieser sich zuletzt doch stärker laden, als bei dem zweiten Verfahren, nämlich (theoretisch genommen), nach unendlich vervielfältigter Uebertragung, und vorausgesetzt, daß keine Verluste stattfinden, in demselben Verhältniß stärker, als die an den Berührungsflächen condensirte Elektrizität nach dem Freiwerden durch Trennung (wobei sie sich freilich mit über die nicht in Berührung begriffen gewesene Fläche verbreiten muß), stärker ist, als die gleich anfangs freie Elektrizität der Platte. In der That finde ich bei meinen Apparaten dieses Uebergewicht des Ausschlags des Elektrometers bei dem ersten Verfahren über den, den man mittelst des zweiten zu erlangen im Stande ist, durchaus bestätigt, ja die Differenz ist sehr bedeutend und gar nicht zu verkennen. Während ich bei einem Abstand der Polplatten meines Elektrometers (mit trockner Säule) von $1\frac{1}{2}$ Par. Zoll das Goldblatt nach dem zweiten Verfahren nie zum Anschlagen bringe, sondern bloß eine Bewegung desselben durch einen Raum von einigen Linien erhalte, bringe ich es nach dem ersten Verfahren durch sechsmalige Berührung und Uebertragung zum sicheren Anschlagen, und bei öfterer Wiederholung oder größerer Näherung der Polplatten erfolgt dieser Anschlag mit beträchtlicher Lebhaftigkeit. Wenn die früher gedachten Beobachter in diesem Bezuge andere Resultate erhalten haben, so kann dieß nur in folgendem Umstande liegen. Von der Elektrizität, welche der Condensator bei dem ersten Verfahren durch jedesmalige Uebertra-

gung erhält, geht bis zur nächsten Uebertragung ein gewisser Antheil durch die absorbirende Einwirkung der Luft, und die Unvollkommenheit der Isolirung verloren aus gleichem Grunde, warum eine geladene Leidner Flasche sich allmählig von selbst entladet. Wenn nun die sich berührenden erregenden Oberflächen in Verhältniß zu den Platten des Condensators nicht groß genug, oder wenn sie nicht gehörig glatt sind, oder wenn sie bloß an schlecht-isolirenden Glasstellen befestigt sind, so daß sie während der Uebertragung selbst einen beträchtlichen Verlust erleiden, oder wenn die Collectorplatte schlecht isolirt, oder der Condensator schwach condensirend ist, oder wenn gar mehrere dieser Umstände zusammenwirken, kann es leicht geschehen, daß der Condensator von der bei jeder Uebertragung erhaltenen Elektrizität bis zur nächsten Uebertragung so viel verliert, daß es nie zu einer beträchtlichen Ansammlung kommen kann. Wenn man aber gut an einander abgeschliffene Platten ¹⁾, von 4 bis 5 Zoll Quadratzoll Oberfläche, an Gummilackstäbe befestigt, bei Condensatorplatten von ungefähr gleicher Größe und gut isolirtem Zustande derselben anwendet, so bin ich überzeugt, daß das erste Verfahren Jedem eben so gut einen stärkeren Ausschlag gewähren wird, als es bei mir der Fall ist.

Indessen ist dieses Verfahren keineswegs das zweckmäßigste, um die Elektrizität isolirter Platten ohne Zutritt feuchter Leiter nachzuweisen. Nicht ganz ohne Grund wird die hiebei nöthige öftere Wiederholung der Berührung, ja die Anwendung des Condensators selbst,

- 1) Das Abschleifen ist nicht einmal wesentlich nöthig. Meine früher bekannt gemachten Versuche sind alle mit blank *gefeilten* Platten, die ohne weitere Zubereitung aus einer galvanischen Säule genommen und mit Stielen von Gummilack versehen wurden, angestellt, und auch heute noch finde ich mit solchen die früheren Resultate wieder; doch vergrößert die genaue Berührung der Platten die Wirkung *beträchtlich*.

welche übrigens dieß Verfahren mit dein zweiten Verfahren gemein hat, als ein unerwünschter Umstand angesehen, der wohl Täuschungen herbeiführen kann; ob schon ich glaube, daß dies bei Jemand, der mit diesen Versuchen und der Handhabung des condensirenden Elektroskops vertraut geworden ist, nicht leicht Einfluß gewinnen können. Mittelst des jetzt zu beschreibenden Apparats aber ist man im Stande, alle Versuche über diese Elektrizität ohne Condensator, ohne wiederholende Berührung, auf die augenfälligste und nie fehlschlagende Weise mit größter Nettigkeit als Collegienversuche anzustellen.

Das condensirende Elektroskop hierzu besteht aus einer Abänderung des Bohnenberger'schen, welche ich zuerst, bei Gelegenheit einiger anderen Versuche, in Kastner's Archiv, später in Biot's Lehrbuch, III, S. 56, beschrieben habe. Ich beschreibe es hier kurz von Neuem, da ich auch bei einer künftigen Gelegenheit Anlaß finden werde, seine Leistungen zu erwähnen. Sein Haupttheil ist eine horizontal liegende Zamboni'sche Säule aus 800 bis 1000 Scheibenpaaren, eingeschlossen in eine, mit Gummilackfirnis überzogene Glasröhre, die an den Enden mit Messingkappen verschlossen ist. Durch diese Messingkappen gehen Schrauben hindurch, welche auf die Enden der Säule drücken, und dadurch die Kappen nebst den gleich zu nennenden Ansätzen zu Fortsetzungen der Säulenpole machen. An den Messingkappen sind nämlich mittelst Charniere aufwärts gerichtete und rückwärts gebogene starke Drähte befestigt, an welchen oben, ebenfalls mittelst Charniere, verticale, ovale Messingplättchen, von ungefähr 1 Pariser Zoll Länge, eingelenkt sind, zwischen welche, als Polplatten, das untere Ende des, in einer Glasglocke hängenden Goldblatts herabreicht, welches oben an einem, durch die Glocke durchgehenden Stift befestigt ist, der mit einem Schraubengewinde versehen ist, um belie-

bigen Condensator- oder Erregerplatten aufzuschrauben. Die Charniere erlauben, die Polplatten in beliebigen Abstand zu stellen, und dadurch die Empfindlichkeit des Elektroskops den Umständen anzupassen. Ich bin in Besitz mehrerer solcher Elektroskope, von denen nun eins nun schon seit 8 bis 12 Jahren (denn ich weiß nicht genau, wie lange ich es besitze) eine, merklich ganz ungeschwächte Wirkung zeigt, was vielleicht daher rühren mag, daß die trockne Säule, ohne alle Künstelei (ohne Braunstein u. dergl.) bloß aus unächtem Gold- und Silberpapier zusammengesetzt ist, und daß die Scheiben überdies vor der Zusammensetzung auf dem Ofen getrocknet worden sind, worauf sie, bei der nachfolgenden Zusammensetzung, immer noch genug Luftfeuchtigkeit anziehen können, um das erforderliche Leitungsvermögen zu gewähren.

Diese Elektrometer zeigen die noch folgendes anzu-
 führenden Erscheinungen in gleicher Art, obschon sie an Empfindlichkeit sich nicht ganz gleich sind. Stehen bei dem empfindlichsten derselben die Polplatten 12 bis 12½ Par. Linien aus einander, was beträchtlich weiter ist, als erfordert wird, um das Goldblatt (von 3 Par. Zoll Länge und ungefähr 1 Linie Breite) dazwischen äquilibrirt zu erhalten, so erfolgt, bei Anwendung zweier an einander abgeschliffenen, an Gummilackstielen befestigten runden Platten von Kupfer und Zink, von 2½ Zoll Durchmesser, die sich in ihrer ganzen Oberfläche isolirt berühren, nach sorgfältig paralleler Trennung und Uebertragung an das Elektrometer *mit Sicherheit* ein Anschlag des Goldblatts respective an die eine oder andere Polplatte, je nachdem die Elektricität der Zink- oder Kupferplatte übertragen wird, also eine Bewegung des unteren Endes von ungefähr ¼ Zoll. Schon vor wirklicher Berührung des Elektrometers, bei bloßer Annäherung der übertragenden Platte beginnt der Ausschlag. Daß dieser starke elektrische Effect nicht von Reibung abhängig sey,

ergiebt sich aus den gleich nachher anzuführenden Versuchen.

Ich will bemerken, dafs es für die Empfindlichkeit des Elektrometers ein sehr wesentlicher Umstand ist, ein recht schmales Goldblatt anzuwenden, und es würde unstreitig von Vorthail seyn, mit der Breite desselben noch unter 1 Linie herabzugehen. Früher, als ich ein Goldblatt von 3 Lin. Breite anwandte, konnte ich an demselben Elektrometer den Anschlag nur bis zu einem Abstände der Polplatten von 10 bis $10\frac{1}{2}$ Par. Lin. mit gleicher Sicherheit erhalten, als bei dem schmalen Goldblatt bis zu 12 bis $12\frac{1}{2}$ Lin. Dieser Vorthail kann nicht darauf beruhen, dafs es bei einem schmalen Goldblatt weniger Masse zu bewegen giebt, in sofern ein schmales Goldblatt auch weniger Elektricität aufnehmen kann; auch nicht darauf, dafs die Oberfläche, über welche sich die Elektricität zu verbreiten hat, kleiner dadurch wird, weil gegen Erregerplatten von $2\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser die Oberfläche des Goldblatts überhaupt nicht merklich in Betracht kommt. Aber unstreitig beruht er darauf, dafs die Elektricität sich stärker an den Rändern, als in der Mitte des Goldblatts anhäuft; es mithin von Nutzen seyn mufs, dem Goldblatt eine im Verhältnifs zu seinen Rändern möglichst kleine Fläche zu geben.

Am nettsten kann man den Volta'schen Grundversuch so ausstellen, dafs man die eine von beiden Erregerplatten gleich auf das Elektroskop aufschraubt und die andere isolirt davon abhebt, wo dann das Elektroskop seinen Ausschlag giebt, ohne dafs man eine Uebertragung der Elektricität davon nöthig hat. Die stärkste Wirkung aber, wo unter Anwendung desselben Elektrometers noch sicherer Anschlag des Goldblatts erfolgt, wenn die Polplatten 14 bis $14\frac{1}{2}$ Lin. von einander abstehen, habe ich dadurch erhalten, dafs ich auf das Elektroskop eine auf beiden Seiten glatt abgeschliffene Zinkplatte, in verticaler Richtung ihrer Flächen, aufschraubte

(eine Kupferplatte habe ich nicht dazu vorrichten lassen), diese gleichzeitig von beiden Seiten mit eben geschliffenen Kupferplatten berührte, und ebenfalls *möglichst gleichzeitig* und parallel diese davon trennte. Die Kupferplatten, dann ihrerseits mit ihren glatten Flächen an einander gebracht und einem daneben stehenden Elektroskop gleicher Art dargeboten, geben nun ihrerseits auch einen stärkeren Ausschlag, als wenn man blofs mit einer Kupferplatte operirte.

Mittelst des beschriebenen Elektroskops und der hier beschriebenen Vergleichungsweisen nehme ich selbst ganz deutlich entgegengesetzte Ausschläge wahr, welche Gold und Kupfer, Silber und Kupfer, und Silber und Gold nach ihrer Berührung mit einander am Elektroskop hervorbringen, obwohl sie ohne Hülfe des Condensators immer nur schwach sind. Unter Anwendung des Condensators können sie durch hinlänglich oft wiederholte Uebertragung stark und lebhaft werden. Statt blofsen Goldes und Silbers wurde hiebei eine vergoldete und versilberte Kupferplatte angewandt.

Unstreitig würde man die Wirkung des angegebenen Apparats dadurch noch gleichförmiger machen können, dafs man eine leicht zu ersinnende Vorrichtung anbrächte, welche das parallele Abheben einer Platte von der andern sicherte. Da indess die Erfolge schon ohnediefs entschieden genug ausfallen, so hat es mir unnöthig geschienen, den Apparat dadurch zu compliciren. Doch möchte eine solche Vorrichtung zu manchen speciellen Versuchen von Vortheil seyn.

Die Versuche, welche man bei der auf das Elektroskop aufgeschraubten Erregerplatte (beispielsweise der Kupferplatte) mit sicherem Erfolge zur Erläuterung des Spiels der hiebei auftretenden Elektricitäten anstellen kann, sind überhaupt folgende:

- 1) Man setzt die am Gummilackstiel gehaltene Zinkplatte auf die Kupferplatte auf und hebt sie wie-

der ab; das Elektroskop giebt den negativen Ausschlag (d. h. nach der positiven Polplatte); die positive Elektrizität der abgehobenen Zinkplatte kann man dann zugleich an einem andern daneben stehenden ähnlichen Elektroskop, oder auch an demselben nachweisen, indem man der aufgeschraubten Kupferplatte erst ihre negative Elektrizität entzieht, dann sie mit der Zinkplatte berührt, aber blofs mit einer Ecke derselben, so dafs die durch die Berührung erweckte negative Elektrizität in der Kupferplatte nicht in Betracht kommt ¹⁾).

- 2) Man berühre die Kupferplatte gleich anfangs blofs mit einer Ecke oder Kante der Zinkplatte, so wird das Elektroskop keine bemerkbare Spur von Elektrizität vor oder nach der Trennung zeigen; ein Beweis, dafs die freie Elektrizität, welche sich unstreitig während der Berührung über die Kupferplatte verbreitet, nicht hinreichend ist, um ohne Condensation einen bemerklichen Ausschlag zu geben. Eben so wird man keinen Ausschlag erhalten, wenn man zwar die Kupferplatte mit der ganzen Fläche der Zinkplatte berührt hat, aber anstatt letztere parallel abzuheben, sie um einen Berührungspunkt an einer Kante so dreht, dafs dieser später als die übrigen von der Kupferplatte getrennt wird. In der That leuchtet ein, dafs der Erfolg dann nicht anders ausfallen kann, als wenn man gleich anfangs die Berührung blofs mit diesem Punkte hätte stattfinden lassen, und überhaupt kommt zur Erlangung des vollen Effects Alles auf Berührung in voller Fläche und möglichst parallele Trennung der Platten an.

3) Man lege auf die Kupferplatte eine eben abge-

- 1) Man kann auch die Berührung mit der ganzen Fläche vornehmen; wofür man nur nachher die Zinkplatte auf der Kupferplatte ruhen läfst, wird der positive Ausschlag auch erscheinen.

schliffene Zinkplatte, und berühre diese mit der ganzen Fläche der isolirt gehaltenen Zinkplatte. Nach der Trennung wird das Elektrometer ebenfalls keinen Ausschlag geben, weil die condensirte Elektrizität jetzt an der Berührungsfläche der Kupferplatte mit der nächsten Zinkplatte, die darauf liegen bleibt, verbunden bleibt, die freie Elektrizität aber zu schwach ist, einen Ausschlag zu geben. Man berühre die aufgelegte Zinkplatte mit einer Kupferplatte, so wird man nach dem Abheben einen eben so starken positiven Ausschlag erhalten, als wenn die unterste (aufgeschraubte) Kupferplatte gar nicht vorhanden wäre.

- 4) Man streiche mit einer Kante der Zinkplatte über die ganze Kupferplatte hinweg, oder führe auch die Zinkplatte mit ihrer ganzen Oberfläche über die Kupferplatte hin, so dafs sie durch Voneinanderschieben getrennt werden; das Elektrometer wird keine Spur von Elektrizität zu erkennen geben, ein Beweis, dafs die, bei den vorigen Versuchen bemerkte, Elektrizität nicht von Reibung abhängt. Uebrigens bemerkt auch schon De la Rive selbst (*Recherches sur la cause de l'él. p. 87*), der doch geneigt ist, die bei diesen Versuchen entwickelte Elektrizität eher von allem andern, als von Contact abzuleiten, es sey ihm nie geglückt, durch Reibung metallischer Substanzen an einander eine elektrische Spannung hervorzurufen, unstreitig, wie er richtig bemerkt, weil wegen des guten Leitungsvermögens der Metalle die elektrischen Principe sich eben so schnell wieder vereinigen, als sie sich getrennt haben. Dessen ungeachtet hält er für wahrscheinlich (!), dafs der Erfolg dieser Versuche von Reibung abhängt. Für die Ansicht, dafs er von chemischer Einwirkung der Luft oder ihrer Feuchtigkeit abhängt, dürfte der Umstand, dafs der Ver-

- sich mit vollkommener Sicherheit und Entschiedenheit auch zwischen Kupfer und Gold, ja selbst Silber und Gold gelingt, keine günstige Präsümption erwecken. Uebrigens werde ich bei einer andern Gelegenheit auf diesen Punkt zurückkommen.
- 5) Man setze die Zinkplatte nicht isolirt, statt isolirt, auf, und hebe sie auch nicht isolirt ab; der Ausschlag wird merklich nicht stärker und nicht schwächer ausfallen, als bei Isolirung der Zinkplatte; ein Beweis, dafs die condensirte Elektricität nicht so wie die freie ihre Intensität mit dem Verhältnifs der Ableitungsgröfsen der Erregerplatten ändert.

Ich will jetzt noch einen Versuch anführen, welcher die Angabe, dafs die Intensität der während der Berührung zweier heterogener Platten frei auf ihnen vorhandenen Elektricität nicht in Betracht kommt gegen die Intensität der an den Berührungsoberflächen gebundenen, durch einen bestimmten Zahlwerth bestätigt, indem er zeigt, dafs diese Intensität gröfser ist, als die Intensität des Pols einer Säule aus 700 Plattenpaaren, deren anderer Pol mit dem Boden communicirt. Dieser Versuch ist eine Anwendung eines schon früher von mir bekannt gemachten Versuchs, der aber damals ohne Messung und mit Hülfe des, hier beiseitgelassenen, Condensators angestellt war.

Es wurde eine Säule aus 50 quadratischen Plattenpaaren, Zink, Kupfer, von ungefähr 2 Zoll Seite mit Pappscheiben aufgebaut, die mit Wasser genäfst waren, das ganz schwach mit Schwefelsäure gesäuert war ¹⁾. Der

- 1) Saures Wasser reinem Wasser vorzuziehen, bestimmte mich der Umstand, dafs durch die Säure die metallische Oberfläche um so sicherer frei erhalten wird, indem die Säure das sich etwa bilden wollende Oxyd auflöst. Uebrigens haben Biot's Versuche gezeigt, dafs die Beschaffenheit der Zwischenflüssigkeit, einige Ausnahmen abgerechnet, auf die Intensität der Säulenpole ohne Einfluss ist.

Kupferpol wurde zum unteren gemacht und durch eine Metallplatte mit dem Boden in Verbindung gesetzt. Die Pappscheiben wurden mit den Händen möglichst gut ausgedrückt, so daß an ein Herablaufen von Feuchtigkeit längs der Säule nicht zu denken war. Um nicht durch unwillkürliche Schließungen der Säule eine Schwächung derselben hervorzurufen, nahm ich den ganzen Aufbau derselben, selbst auf einem Harzkuchen stehend, vor, legte überdies die Scheiben nicht auf einander, sondern ließ sie auf einander fallen, und berührte die Säule, wenn es etwas daran zu richten oder sonst zu manipuliren gab, nur mittelst isolirender Körper. Die Säule ragte ohne alle Seitenstützen frei in die Luft hinein. Mehr als 50 Plattenpaare solchergestalt aufzubauen, ließe die, schon bei dieser Anzahl gefährdete, Stabilität derselben nicht zu. Ich hielt es aber für bedenklich, mich isolirender Seitenstützen zu bedienen, oder die Säule in zwei neben einander stehende verbundene Theile zu theilen, da man sich auf das Isolationsvermögen von Seitenstützen und Unterlagen doch nicht vollkommen verlassen kann. Als Zinkpol der Säule diente eine oben aufgelegte, auf beiden Seiten eben geschliffene, runde Zinkplatte von $2\frac{1}{2}$ Par. Zoll Durchmesser. Wurde nun diese mit einem Punkte einer isolirt gehaltenen gleichgroßen und eben geschliffenen Kupferplatte berührt, und die Elektricität an das mit einem 3 Lin. breiten Goldblatt versehene Elektroskop, bei einem Abstand seiner Polplatten von $8\frac{1}{2}$ Lin. (ohne Zuziehung des Condensators), übertragen, so erfolgt ein nicht unbedeutender positiver Ausschlag, der jedoch nicht bis zum Anschlag an die Polplatte des Elektroskops ging. Uebrigens war ein positiver Ausschlag auch schon selbst dann sichtbar, als die Säule erst zu 20 Paaren fortgeführt war, obschon sehr schwach. Nur verdient Bemerkung, daß, wenn ich die Zinkpolplatte der aufgebauten Säule für sich, bevor sie auf der Säule lag, in ihrer ganzen Fläche mit der

isolirten Kupferplatte berührte, und die Elektricität an das Elektroskop übertrug, ein sicherer *negativer* Ausschlag bis zum Anschlagen an die Polplatte des Elektroskops erfolgte. Wiederholte ich den Versuch, während sie den Zinkpol der Säule bildete, so erfolgte selbst jetzt noch, obwohl minder sicher, und nur bei sorgfältiger Wahrnehmung eines parallelen Abhebens der Kupferplatte, ein negativer Ausschlag *bis zum Anschlagen* an die Polplatte des Elektroskops; *in jedem Fall* aber, selbst wenn das parallele Abheben wieder gut gelang, ein *entschiedener negativer* Ausschlag.

Nun leuchtet ein, daß die vom Zinkpol abgehobene Kupferplatte die Differenz zweier entgegengesetzten Elektricitäten an das Elektroskop überführte, 1) der positiven freien Elektricität, welche sie von der Zinkplatte als Pol einer 50paarigen Säule mitgetheilt erhielt, 2) der, nach dem Abheben frei werdenden, gebundenen negativen Elektricität, welche sie durch directe elektromotorische Berührung der Zinkplatte aufnahm. Da nun bei Berührung der Zinkplatte in ihrer ganzen Fläche die letztere Elektricität noch so bedeutend überwog, daß sie das Goldblatt zum Anschlag brachte, so ging schon hieraus hervor, daß die Intensität der zweiten Elektricität *beträchtlich* größer seyn mußte, als die, welche einem Pole einer nicht isolirten 50 paarigen Säule zugehört.

Ich verkleinerte nun die Berührungsfläche zwischen der isolirt gehaltenen Kupferplatte und der Zinkpolplatte immer mehr; aber selbst, als sie sich beide bloß in der Hälfte ihrer Flächen berührten, war der Ausschlag noch lebhaft genug, obschon nicht mehr bis zum Anschlag an die Polplatte des Elektrometers, zu Gunsten der negativen Elektricität. Dieses Uebergewicht wurde immer undeutlicher, und immer mehr auf die Fälle beschränkt, wo ein recht paralleles Abheben gelang, als die Berührungsfläche immer mehr verkleinert wurde; aber selbst, als sich beide Platten nur in einem Monde berührten,

dessen (auf der gemeinschaftlichen Sehne senkrechter) Querdurchmesser 6 Lin. betrug, fiel das Uebergewicht noch entschieden zu Gunsten der negativen Elektricität aus, obschon nur in den Fällen, wenn das Gefühl lehrte, daß die Platten recht parallel getrennt wurden; bei kleineren Berührungsflächen, wo es ohnehin immer schwerer wird, den Parallelismus bei der Trennung zu behaupten, wurde dieß Uebergewicht immer seltener, und in der Mehrzahl überwog die positive Elektricität; doch bin ich gewiß, daß jene 6 Lin. noch nicht die Gränze waren, bei welcher, recht parallele Trennung vorausgesetzt, die positive Elektricität zu überwiegen anfang. Ich will aber bei dieser Gränze stehen bleiben, *unter* welche jedenfalls der Erfolg nicht reichte.

Noch muß ich bemerken, daß ich mich inmitten der Versuche aufs Wiederholteste überzeugte, daß das Goldblatt des Elektroskops, nicht durch bloße Berührung der Zinkplatte, schon an und für sich Ausschläge gab; das Resultat vorstehenden Versuchs ist auf folgende Weise in Rechnung zu nehmen.

Die Berührungsfläche bei der angegebenen Gränze beträgt, wie sich leicht durch Berechnung finden läßt, 0,81 Quadratzoll. Die gesammte Oberfläche der übertragenden Kupferplatte, nämlich aufser der glatt abgeschliffenen Fläche auch die Rückfläche, den Rand und die Metallfassung des Gummilackstiels mit eingerechnet, betrug 11,978 Quadratzoll. Mithin verdünnte sich die, während der Berührung auf der Fläche von 0,81 Quadratzoll angehäuften condensirte negative Elektricität beim Abheben von der Zinkpolplatte der Säule im Verhältniß von 0,81 : zu 11,978. Die während der Berührung von dem Säulenpole auf die Kupferplatte übergegangene freie positive Elektricität war dagegen während der Berührung auf der ganzen Oberfläche von 11,978 Quadratzoll weniger der Berührungsfläche von 0,81 Quadratzoll, also auf der Oberfläche 11,168 Quadratzoll angehäuften, und verdünnte sich

beim Abheben blofs im Verhältnifs von 11,168 : 11,978.

Mithin war erstere während der Berührung $\frac{11,978}{0,81}$, letz-

tere $\frac{11,978}{11,168}$ Mal stärker als nach dem Abheben bei der

Uebertragung an das Elektrometer. Wenn also bei der betrachteten Gränze die Wirkung beider Elektricitäten auf das Elektrometer sich genau compensirt hätte, so wäre hieraus zu schliessen, dafs die condensirte Elektricität $\frac{11,168}{0,81}$ Mal, d. i. 13,788 Mal so stark war, als die

Elektricität des Pols einer nicht isolirten Säule von 50 Paaren, oder so stark als die Elektricität des Pols einer Säule von 689 Plattenpaaren. Da aber die betrachtete Gränze jedenfalls noch nicht die wirkliche war, so ist die Annahme, dafs sie mindestens der Elektricität des Pols einer nicht isolirten Säule von 700 Paaren, aber einer isolirten von 1400 Paaren gleich war, mithin 1400 Mal so stark als die freie Elektricität eines einzigen isolirten Plattenpaares, gewifs nicht zu hoch, ich glaube vielmehr, dafs sie noch um ein nicht Unbedeutendes zu tief ist.

Vor dem hier beschriebenen Versuch habe ich noch einen ähnlichen mit einer anderen Zink- und Kupferplatte angestellt, bei welchem ein sehr ähnliches Resultat erhalten wurde, den ich inzwischen nicht genügend hielt, weil ich vernachlässigt hatte, während des Aufbaues eine Communication des oberen Pols mit dem unteren durch meinen Körper und den Boden zu verhindern, von welcher Schliessung ich eine mögliche Schwächung der freien Elektricität der Säule besorgte. Uebrigens bemerke ich, dafs eine Berührungsfläche von 0,81 Quadratzoll noch keineswegs die kleinste ist, bei welcher die angewandten Platten von Kupfer und Zink, ohne Zuziehung der Säule, einen deutlichen und entgegengesetzten Ausschlag *constant* geben; selbst bei weni-

gen

gen Quadratlinien Berührungsfläche nimmt man ihn noch ohne Hülfe des Condensators wahr (dann nur eben noch merklich), obschon sich hier nach der Trennung die an sich geringe Quantität der verdichteten Elektricität dann durch Verbreitung über die ganze übrige Fläche der Platten und des Elektrometers außerordentlich schwächen muß; und schon aus diesem Versuche allein kann man auf die relativ große Intensität der condensirten Elektricität schließen. Immer gehören freilich ganz glatte Flächen und ein empfindliches Elektroskop zum Gelingen dieses Versuchs.

Man kann gegen die hier gegebenen Data keinen Einwand darin finden, dafs, während es dem unaufmerksamsten Beobachter gelingen muß, die Elektricität einer nicht isolirten Säule von 100, und um so mehr von 700 Paaren nachzuweisen, selbst geübte Experimentatoren im Gebiete des Galvanismus, die durch einfache isolirte Berührung erweckte Elektricität kaum nachzuweisen vermocht haben. Die Umstände, unter welchen diese Nachweisung gelingen kann, sind nämlich bei beiden sehr verschieden. Um die Elektricität des Pols einer nicht isolirten Säule nachzuweisen reicht es hin, diesen mit dem isolirten Elektrometer in Verbindung zu setzen; dann wird sich das Elektrometer, gleichviel ob von gröfser oder kleiner Oberfläche, mit der vollen Intensität des Pols unzweifelhaft laden, ohne dafs andere Umstände hiebei in Betracht kommen. Tragen wir aber die durch isolirte Berührung zweier Platten erweckte condensirte Elektricität an das Elektroskop über, so wird sich zuvörderst ihre Intensität nach Mafsgabe schwächen, als sie bei Trennung der Platten sich von der Berührungsfläche auch auf die übrige Oberfläche der Platten und auf das Elektrometer verbreiten muß. Während der Uebertragung selbst wird ein um so gröfserer Verlust stattfinden, je schlechter isolirend die Handhaben der Platten sind; und wahrscheinlich haben sich Viele dazu

blofs der Glasstiele bedient. Endlich wird es, um den vollen Effect zu erlangen, noch mit darauf ankommen, dafs die Berührung möglichst vollständig in grofsen und glatten Flächen, und die Trennung möglichst parallel geschehe.

Ungeachtet nach der von mir gegebenen Beschreibung vorstehenden Apparats unstreitig jeder nicht ganz ungeschickte Mechanikus im Stande seyn dürfte denselben von gleicher Leistung herzustellen, so können sich doch auch die, welche denselben von einem schon darin geübten Künstler beziehen wollen, deshalb an den Mechanicus Inspector Fuchs in Leipzig wenden. Derselbe liefert das Elektrometer mit trockner Säule und zwei zugehörigen Messing- oder Kupfer-Condensatorplatten von 3 Par. Zoll Durchmesser zu 8 Rthlr. preufs. Cour.

Für gewöhnliche Collegien-Versuche wird es genügen, hiezu folgende Theile zu fügen. Zwei auf einer Seite glatt abgeschliffene Kupferplatten, und eine dergleichen Zinkplatte, beliebig an Gummilackstiele oder (horizontal) auf das Elektrometer zu schrauben; ferner eine auf beiden Seiten glatt abgeschliffene Zinkplatte vertical auf das Elektrometer zu schrauben, sämmtlich von $2\frac{1}{2}$ bis 3 Zoll Durchmesser. Will man statt oder neben den Kupferplatten solche von vergoldetem oder versilbertem Kupfer anwenden, so erhält man noch stärkere Wirkung; doch ist blofses Kupfer schon durchaus genügend.

Es ist vielleicht nicht ganz überflüssig anzugeben, auf welche Weise man das Goldblatt mit Bequemlichkeit an den Stift in der Glocke des Elektroskops befestigt. Man fafst es an einem Ende mit einer Fingerspitze, so dafs es durch Adhäsion daran hängen bleibt, legt es der Länge nach auf einen Metallstreifen (eine Messerklinge kann dazu dienen), so dafs das eine Ende des Goldblatts auf das vordere Ende des Streifens zu liegen kommt, geht so mit ihm horizontal in die Glasglocke ein, deren

Mündung man seitlich gekehrt hält, und drückt mittelst des Metallstreifens das Goldblatt an das zuvor schwach befeuchtete platte Ende des Messingstifts, an welchem es dann durch Adhäsion hängen bleibt.

II. *Ueber die Natur und die Bildung der Koralleninseln und Korallenbänke im rothen Meer; von C. G. Ehrenberg.*

(Schluss von S. 41.)

D. Ueber den Einfluss der geognostischen Verhältnisse auf die Inseln und Korallenbänke im rothen Meer.

Ueberall, wo intensive Forschungen neuerlich angestellt wurden, hat sich bereits ein inniger Zusammenhang der Inseln und Korallenriffe ergeben, und nicht anders fanden wir das Verhältniss im rothen Meere. Sämmtliche Korallenriffe, welche wir untersucht haben, verdanken ihre Eigenthümlichkeit offenbar auch dort nicht einem einfachen, sondern einem doppelten Einflusse, einerseits nämlich und hauptsächlich den geognostischen Verhältnissen der Küste und des Meeresbodens, andererseits, und zwar im untergeordneten Verhältnisse, dem Einflusse der kleinen steinbildenden Thiere, vorzüglich derer, die wir Korallen nennen. Da, wo nicht Sand, Korallenbedeckung oder Wassertiefe alle Beobachtung und Beurtheilung unmöglich machten, erkannten wir überall, als bestimmte feste Grundlage sämmtlicher Erhabenheiten des Meeresbodens, die als Inseln mit Sand bedeckt, oder als Korallenbänke mit Korallen überzogen waren, entweder ein vulkanisches Gestein, oder einen sehr festen, oder auch mürben porösen Kalktuff, welcher offenbar aus verkleinerten und cämentirten Ueberbleibseln thierisch-organischer Körper gebildet war, seine specielle-

ren Bestandtheile aber gewöhnlich nur sehr undeutlich erkennen liefs. Diese Gesteine waren offenbar nicht in directem unmittelbaren Zusammenhange mit den Conchylien und Korallen, welche darauf lebten.

Ich spreche zuerst von den Inseln mit vulkanischem Gestein. Wir landeten nur an zwei Inseln, welche deutlich durch vulkanische Thätigkeit bedingt waren, nämlich an der arabischen Insel Ketumbul im südlichen rothen Meere, zwischen Gurfude und Gisan, deren einzelner zackig-konischer Fels aus zum Theil verwitterter Lava besteht, und den nördlichen Rand eines unterseeischen, längst erloschenen Kraters zu bilden scheint, und an der noch südlicher gelegenen habessinischen Insel Hauakel, die ein kleines, von mir nur auf der Nordwest-Seite untersuchtes Gebirge von gebranntem jaspisartigen Gesteine ohne Lava oder Basalt enthält. Von beiden habe ich Proben mitgebracht. Ketumbul erhebt sich etwa 300 und Hauakel etwa 150 Fufs. Beide sind an ihren Ufern von Korallen eingefafst; allein diese sind offenbar bei beiden ohne Einflufs auf irgend eines ihrer Verhältnisse. Aus der Ferne sahen wir noch die vulkanische Insel Gebel Taer oder Sebahn als einen in der Mitte spitzen, nach West und Nord ablaufenden Berg Rücken von geringer Höhe (wohl nur 150 Fufs) und ohne Auszeichnung. Andere vulkanische Inseln giebt es in dem von uns bereisten grössten Theile des rothen Meeres nicht.

Alle übrigen höheren Inseln zeigten uns als anstehendes Gestein einen bald dichteren, bald poröseren, meist sehr weissen Kalkstein oder Kalktuff, oder einen tertiären Sandstein, den ersteren zuweilen in horizontaler Schichtung, wie auf den Inseln Barkan, Sanafer im Norden, und Cameran, Belhosse, Dhalac, Massaua, Farsan im Süden des Meeres, auf welchen allen wir landeten, und vielen anderen, auf denen wir nicht landeten. Ein ganz eigenthümlich mehrfaches Gestein zeigte die

größte, am Eingang des Meerbusens von Akaba gelegene Insel Tiran, deren vom Meere sehr schroff aufsteigender nackter Hauptberg bei einer Höhe von fast 800 Fufs auf seiner zugänglichen, von mir bis zur Hälfte bestiegenen, sehr mürben, daher, obwohl nicht allzuschroffen, doch äufserst beschwerlich und gefährlich zu erklimmenden, Landseite ein Gypslager enthält, welches in sehr grofsen Massen und in Gestalt einer rissigen, ganz mürben Rinde einen bergmehlartigen Gypstüberzug hat, an den man sich nirgends anhalten kann, weil er in weifses Pulver zerfällt. Der untere Theil ist ein sandsteinartiges Conglomerat, und östlich fanden sich darauf sehr feste Felsen eines wahrscheinlich doch tertiären dichten Kalksteins.

Was nun die zahllose Menge der kleineren, ganz flachen, kaum über das Meeresniveau ragenden Inseln anlangt, gerade jene, welche am meisten Verwandtschaft zu den Korallenriffen zu haben scheinen, so hatten von den vielen von uns besuchten besonders deutlich Reman im Eingange des Meerbusens von Akaba, Sannak nordwestlich von Gumsude, Ras Kafil ebenda, Ormuk und Badie zwischen Lohie und Cameran, und Scheik Said bei Massaua ebenfalls eine Grundlage von festem Gestein, welches zum Theil nie vom Meere entblöfst wird, indem der erhabene Theil der Inseln nur ein mehr oder weniger hoher Sandbühl war. Bei andern wurden dergleichen felsige Stellen bei der Ebbe sichtbar und fast trocken. Alle übrigen ähnlichen Inseln der arabischen Küste, so viel wir deren in der Nähe gesehen haben, und ihre Zahl ist recht grofs, vielleicht erschöpfend, weichen von den genannten so wenig in ihrer Aeuferlichkeit ab, dafs wir ihre speciellere Untersuchung nicht für der Zeit, der Mühe und damit jedesmal verbundenen Gefahr besonders werth hielten.

Hervorheben möchte ich noch die Gestalt einiger Inseln. Die meisten sind in ihrem Umfange rundlich,

selten gebuchtet, meist überall mit geradlinigen, sich in Winkeln (spitzen Landzungen) vereinigenden, oder mit wellenförmigen sanften Umrissen, einige länglich; jedoch fanden wir die erhabeneren Theile keineswegs in einem Parallelismus der Längenrichtung mit der Küste, sondern zuweilen, wie die Doppel-Insel Hassani und Libbehn, rechtwinklich abgehend, während doch allerdings die unterseeischen, die Inseln begleitenden Riffe eine andere Richtung hatten. Merkwürdig erschienen mir noch die beiden Inselgruppen Farsan und Dhalac, die sich in geringem Breitenunterschiede im südlichen Meere gegenüber liegen, und durch geringe Erhebung und wahrscheinlich ganz concentrische Zusammenstellung vieler kleiner Inseln um eine mittlere große, ohne alle Spur von vulkanischem Gestein, auszeichnen. Ferner erwähne ich drei Inseln, welche durch tief eindringende Buchten eine halbkreisförmige oder hufeisenähnliche Gestalt hatten. Sanafer am Eingange des Meerbusens von Akaba Badie, ohnweit Cameran im Süden, samt Hauakel an der habessinischen Küste, zeigten unter allen allein diese Annäherung an die Ringform. Vielleicht liefse sich noch die Lava-Insel Ketumbul dazu rechnen, wenn man einige kleine, in ihrer Nähe befindliche Felaspitzen mit in das Bild zieht. Da letztere beide Inseln ein deutlich vulkanisches Gestein enthalten, so befremdet diese kesselartige Form nicht, sondern bestätigt nur noch mehr den directen vulkanischen Ursprung; aber diese Form allein berechtigt bei den Inseln Sanafer und Badie gewiss nicht ihnen einen ähnlichen Ursprung unterzulegen. Sie zeigen keine Spur von vulkanischem Boden, obschon Badie, durch ihren schmalen Landgehalt, eine sehr auffallende, sich der Ringform nähernde Gestalt hat. Ich habe ihr Becken fast ganz umwandert, und sah zwar an einigen Stellen bei der Ebbe das überall schon vorgekommene plattenartige Kalkgestein, allein kein anderes, und ihre etwas erhabene convexe Fläche war Dünen-

sand mit Bruchstücken jenes verwitternden Kalksteins. Sanafer hat nur eine tiefe, von Süden nach Norden eindringende Hafenbucht, und höhere Kalkfelsen, die in zwei Gruppen getheilt sind, mit sanften verwitterten Abhängen, ohne anderen Bildungscharakter. Wäre die Anzahl der ringförmigen Inseln im Austral-Meere nicht größer, so würden die Reisenden schwerlich davon überrascht worden seyn, und diese Form als Regel für Insel- und Korallenbildung aufgestellt haben, und wäre nicht der vulkanische Charakter an ihnen deutlich ausgeprägt, so würden die neueren Beobachter nicht so bestimmt sich für denselben erklärt haben, da die andere Meinung ihnen vorlag.

Der Kalkstein der flachen und kleinen Inseln, welche oft von einem verhältnißmäßig sehr breiten Saume unterseeischer Korallenbildung umgeben sind, unterscheidet sich nicht von dem der mehr erhabenen Inseln. Oft war es deutlich ein zusammengekitteter und erhärteter Meeressand. Die Farbe dieses Gesteins war unter dem Wasser, oder dicht über demselben, meist aschgrau oder schwärzlich, bei allen etwas erhabenen Inseln aber, schon bei denen, welche nur wenige Schuh über das Wasser ragten, gewöhnlich von blendend weißer, kreideartiger Farbe. Zuweilen sah man darin horizontale Streifen, gleichsam die Spuren von Ablagerung eines Niederschlages aus dem Wasser. Eine Probe dieses Gesteins von der Insel Barkan habe ich in dem Königlichen mineralogischen Museum niedergelegt. Die großen Inseln Farsan, Dhalac und Cameran bestehen ganz aus diesem Gestein und einer Lage von Dünen sand mit wenigem *Humus*. Auf solchen Felsbänken, welche nur zur Fluthzeit ganz überfluthet werden, löste sich dies Gestein oft plattenartig ab, und selbst auf unterseeischen Korallenriffen, welche das Wasser nie verläßt, und die vom Lande entfernt frei emporsteigen, habe ich zuweilen plattenartige, mit Korallen besetzte Steine emporgehoben,

welche an sich keine Korallen waren. Oft und meistens waren übrigens diese Steinmassen, selbst bei einer dünnen Plattenform, so fest, daß anhaltende, sehr kräftige Hammerschläge sie erst trennten. Dagegen waren die der Luft und Sonne ausgesetzten Felsen, obwohl in ihrer ursprünglichen Natur einerlei und zusammenhängend mit den beschriebenen, meist sehr mürbe, oder hatten nur an einzelnen Stellen ihre Festigkeit erhalten. Oft hatte das Wasser dergleichen Kalkfelsen theilweis so ausgewaschen, daß sie netzartig durchbrochen und mit sehr spitzen und scharfen Ecken versehen waren, was ihnen mit der dunkeln Farbe zuweilen wohl das Ansehen von Lavagestein gab, obwohl sie bei näherer Untersuchung das nicht waren. Zerschlagene Stücke zeigten immer innen eine weiße Farbe, und die zerriebenen feinen Muschelfragmente u. s. w. als deutlichen Charakter ihrer wahren Natur; jedoch fanden sich etwas größere Versteinerungen selten darin.

Zur Inselbildung im rothen Meere gehört noch eine Erscheinung, welche auch Einfluß auf die Korallenriffbildung hat. Alle solche Inseln nämlich, welche als dichte Felsmassen über das Meer hervorragten, zeigten uns nie auf der Seeseite vorliegende Korallensäume, sondern, wie verschieden auch ihr geognostischer Charakter war, so hatten sie doch alle seewärts einen schroffen Abfall in's Meer, und landwärts einen flachen, erhabenen Landanhang, um welchen herum die Korallenproduction einen breiten Saum bildete. So ist die aus Tertiär-Gestein gebildete Insel Tiran, so ist die Lava-Insel Ketumbul, so sind die Kalktuff-Inseln Barkan, Sanafer, Hassani und Belhosse gebildet. Die flachen sandigen Landanhänge sind bei den ersteren Inseln nach Nord-Ost, dem arabischen Lande zu, gerichtet, bei Belhosse nach Süd-West oder Afrika zu; ein Zeichen, daß bei dieser Insel das Meer von Nord-Osten her, wo die größere Meeres Tiefe ist, eine stärkere Brandung hat, wel-

che den oberen Theil der Insel bis an den Fels allmählig wegspülte, während dieser bis auf eine gewisse Ferne schützend auf den andern flachen Theil der Insel wirkte. Dergleichen Erscheinungen dürften nicht unwichtig seyn bei der Frage über die Bildung der Korallenriffe; denn sie zeigen eine Uebereinstimmung sehr verschiedenartiger Bildungen in einem auffallenden Charakter. Was die Sandauflagerung anlangt, so habe ich mich nicht enthalten können, in diesen vom hohen Meere abgewendeten Anhängen der arabischen Inseln eine Aehnlichkeit mit den Sandanhängen der nubischen Felsen zu finden, die ich in meinem *Beitrag zur Charakteristik der afrikanischen Wüste* geschildert habe. Wie in jenen nubischen Wüsten der vorherrschende Nordwind auf die südliche Sandanhäufung in den Gebirgsgegenden wirkt, gerade so erscheint die Wirkung der Wellen des rothen Meeres auf die Sandanhäufung hinter den Inseln, nämlich abgewendet von der vorherrschenden Brandung, wie dort von der Richtung des vorherrschenden Windes. — Es ergibt sich wohl aus dieser Betrachtung ein überwiegender Einfluß der geognostischen Verhältnisse auf die Bildung auch der flachen Inseln und Korallenbänke des rothen Meeres.

E. Ueber den Einfluß der Korallenthiere auf die Felsbänke des rothen Meeres.

Steinerzeugende Korallenthiere bilden schon von dem mittleren Theile des Meerbusens von Sues an die Oberfläche aller Felsen, und nur auf reinem Sandboden werden sie vermifft. Leicht dringt sich auch hier die augenscheinliche Idee auf, als seyen die Korallenthiere die Erbauer all dieser Felsen. Ich habe bereits im Eingange den überraschend angenehmen Eindruck geschildert, welchen die großen Flächen der Korallenriffe unter den günstigsten Umständen bei niederem Wasserstande und stillem Meere geben, wie sie als blumenreiche Wie-

sen erscheinen, auf denen man mit der Barke hinfährt, ohne bald zu dem Entschlusse zu kommen, welche dieser Blumen man am meisten betrachten und wohl zeichnen und mit Farben festhalten sollte, denn jede andere ist oft schöner als die erste, und am schönsten erscheinen häufig die, derer man nicht habhaft werden kann, weil sie zu tief liegen, oder man befürchten muß, beim Aussteigen durch Brechen der Korallenzacken in gährende Spalten zu versinken oder sich doch zu verletzen. Erschüttert sind sie meist alle ein brauner, zackiger, blättriger oder melonenartiger Kalktuff, deren fruchtlose Untersuchung und Betrachtung, so wunderbar auch die einzelnen Formen erscheinen, bald ermüdet.

Ueberall, wo wir frei im Meere stehende, nie vom Wasser entblößte Korallenriffe untersuchten, fanden wir auf der flachen, stellenweis vertieften und zerklüfteten, aber doch nur unbedeutend unebenen Oberfläche derselben die einzelnen lebenden Korallenblöcke und strauchartigen Korallenstämme unregelmäßig durch einander, wie Blumen auf einer Wiese. Einzelne Formen waren auch hier immer vorherrschend, aber nie ausschließlic. Selbst etwas unseren Heidesteppen oder Kieferwäldungen ähnliches haben wir in der Korallenverbreitung nicht gefunden. Madreporen, Heteroporen, Milieporen, Astraeen, Favien, Caryophyllien, Maeandrinen, Pocilloporen und Stephanocoren u. s. w. (Maschentuffe, Kronentuffe, Tausendsterntuffe, Sternkorallen, Wabenkorallen, Nelkenkorallen, Bechertuffe und Kronenkorallen) wechselten gleich groß und mächtig gewöhnlich mit Riesenmuscheln, Perlenmuscheln, Seepilzen (Fungien), Seeigeln, Seesterne und Holothurien ab, und auf erstorbenen drängten sich die weichen Lederkorallen, See-Anemonen, Strauskorallen und Schwammkorallen (Zoanthinen, Actinien, Xenien, und Halcyoninen) mit einer zahlreichen Menge von Annulaten oder Ringwürmern und Wirbelwürmern oder

Turbellarien. Den Fuß der Korallenstämme umgab häufig ein weißer Kalksand.

Die einzelnen Stämme der Korallen fand ich gewöhnlich auf ein festes Grundgestein oder auf andere abgestorbene Korallen so fest angewachsen, daßs Hammer und Meißel nöthig waren, um sie unterm Wasser abzulösen; oft war es nöthig unterzutauchen, um dieß mit aller Kraft zu bewerkstelligen; denn bei all solchen Excursionen waren wir im Badekleide. Zuweilen waren die Korallenstämme auch beweglich und ohne Gewalt loszuheben, indem sie sich auf früher abgestorbenen, in dem Sande liegenden Korallenbruchstücken entwickelt hatten. Nirgend habe ich mir jedoch ein solches Aufeinanderwachsen bis über die dreifache Generation deutlich machen können. Nur selten fand ich sehr zerstörte Korallenfragmente, auf denen andere Fragmente eines später auf ihnen entwickelten und wieder abgestorbenen Stammes standen, dessen Verzweigung eine dritte lebende Generation einer ganz anderen Gattung trug. Das Ganze dieser Art bildete nie hohe Massen, und schien nie festgesehen zu haben, wodurch wohl ein früheres Absterben der ersten Generation bedingt worden seyn mag. Die durch allmähliges Uebereinanderwachsen verschiedener Generationen entstandenen Massen habe ich nie so hoch gesehen, daßs nicht eben so gut ein einzelner Stamm derselben Gattungen eine gleiche Höhe hätte erreichen können ohne alle fremde Unterlage. Fast überall aber kam ich beim Abschlagen der einfachen Korallenstämme schon auf jenes Tuffgestein, welches die Basis und Berge der meisten Inseln bildet, und eine allgemeine Gebirgsformation der Erdrinde ist. Felsenmassen, welche durch aufrecht eingewachsene ganze Korallenstämme deutlich gemacht hätten, daßs der vom Meere zwischen die Korallenstöcke geführte Sand deren Zwischenräume allmählig ausfülle, wobei denn diese Koral-

lenstämme in ihrer Stellung unverletzt, nur umhüllt von einem Cäment, wie versteinerte Baumstämme oder wie die Insecten im Bernstein gefunden würden, habe ich im rothen Meere nie beobachtet, und doch müßte dies der Fall häufig gewesen seyn, wenn jener Proceß in der Natur so großartig, wie er aus dem Austral-Meere geschildert wird, stattfände.

Den Außenrand jedes Korallenriffes, oder den Punkt desselben, welcher der ganzen Gewalt der stärksten Brandung widerstehen muß, fand ich von lebenden Korallen keineswegs entblößt, sondern gerade da wucherte dies animalische Leben in seiner freundlichsten und großartigsten Gestalt. Aber die Außenseite aus großer Tiefe schroff über das Meer erhabener Felsinseln fanden wir gewöhnlich ohne Korallen, indem die rückschlagende Brandung wohl eine zu große Gewalt ausübt, während die am Korallenriff hoch aufgethürmten Wellen großentheils darüber hinfluthen und die rückwirkende Kraft verlieren.

Dafs die Korallenthierc zur Erhöhung der Korallenriffe beitragen, ist auch im rothen Meere keinem Zweifel unterworfen; allein es ist mir sehr deutlich geworden, dafs sie dies nicht Massen- und Lagenweis thun. Diese Erhöhung erscheint vielmehr nur als die individuelle Angelegenheit jedes einzelnen Thieres und seiner Familie. Wie nicht die Pflanzen das Ackerland oder die Bäume das Waldgebiet beim Absterben durch ihre ganze Höhe vermehren, indem auf den alten wieder neue Generationen wüchsen, so geschieht es offenbar mit den Korallen. Wenige Fufs Dammerde bezeichnen dort Tausende von Jahren und untergegangener Geschlechter; gering sind auch offenbar die Spuren, mit welchen Hunderte von Jahren die Korallenriffe erhöhen. Ja, ich bin geneigt geworden zu glauben, dafs die Korallenthierc weit mehr schirmend und erhaltend, als erhöhend auf die Inseln wirken.

Aus specieller Beobachtung der einzelnen Korallenthierc habe ich das Resultat gewonnen, dafs jeder Korallenstock weder ein einzelnes Thier ist, dessen Leben einen gewissen Centralpunkt hat, noch dafs er ein Gesellschaftshaus für viele Thiere ist, dessen Alter und Baufälligkeit das Leben aller plötzlich abschliessen könnte. In beiden Fällen würde es möglich seyn, dafs ein Korallenstock plötzlich sein Gesammtleben verlöre und wie ein abgestorbener Baum erschiene. Diefs ist meinen Erfahrungen zufolge nicht möglich, und mithin sind auch die Folgerungen unrichtig, welche man daraus häufig gezogen hat. Der Korallenstock ist ein durch Knospenbildung nach gewissen Gesetzen entstandenes Ganze, dessen Theile eine Vielzahl organisch abgeschlossener Thier-Individuen sind, die sich zwar freiwillig nicht trennen können, aber durch, für ihr individuelles Leben, unwesentliche Theile verbunden sind. Die Blüthen eines Baumes haben in der Erscheinung einige Aehnlichkeit mit einer Korallenfamilie, aber im inneren Wesen liegt ein grofser und tiefer Unterschied der nie getrennten Individualität der einzelnen Blüthen beim Baume und der im Wesentlichen vollständig getrennten organischen Individualität der blumenartigen Thiere bei den Korallen. Jede einzelne Thierblüthe in ihrer Integrität kann, im Falle gewaltsamer Trennung, aller übrigen Theile seines Familienbaues entbehren und neben fortgehender Entwicklung durch Knospenbildung der Stifter eines neuen Baues werden. Der Pflanzenstamm ist ein nothwendiger Theil seiner Blüthen, die, einzeln von ihm getrennt, welken und sterben, und andererseits sind die Blüthen unwesentliche Theile des Pflanzenstammes, welche, wenn sie gewaltsam getrennt werden, dessen Individualität nicht stören. Umgekehrt stört die Trennung und Zertheilung des Stammes das Leben der Korallenthierc nicht, und die einzelnen Thiere können sich fort entwickeln, wie schon längst durch Cavolini's vortreffliche Beobach-

tungen erwiesen ist, und wie die Betrachtung der anomalen Bildungen bei Verletzung der Korallenstöcke auch mir immer von Neuem bestätigt hat. Darin liegt auch der Grund, warum unter Wasser befindliche lebende Korallen fast unzerstörbar sind, wenn sie nicht durch Ablösung ein Spiel der Wellen werden, die alle einzelnen Thiere durch Reiben im Sande und gewaltsames Anstoßen verletzen, oder wenn sie nicht durch außerordentlichen Zufall plötzlich vom Sande ganz bedeckt, durch Zurücktreten des Wassers getrocknet, oder durch vulkanische Hitze gesotten werden. Diese Beobachtungen und Schlüsse machen es wahrscheinlich, daß die Idee, als stürben die Korallenthiere Generationen-weis ab, um auf ihren Gebeinen neue Generationen höher steigen zu lassen, keine naturgemäße ist, so wie ich sie denn nicht bestätigen konnte.

Andere hier zu berührende einflußreiche Verhältnisse der Natur der Korallenthiere schienen mir noch folgende zu seyn. Ich sah auf den Korallenriffen des rothen Meeres ungeheure Blöcke von lebenden *Mäander-Korallen* (*Maeandra*) und *Waben-Korallen* (*Favia*). Da sie viel zu groß waren, als daß sie hätten fortgeschafft werden können, und da sie, obwohl ich mehrere Male mit der größten Anstrengung umsonst versuchte, in der Tiefe etwas davon abzumeißeln, und auch mit Hülfe der Eingebornen nicht dazu gelangen konnte, so haben sie unberücksichtigt bleiben müssen. Ich würde leicht glauben, daß diese Pharaos gesehen haben und Jahrtausende alte Urkunden noch älterer Geschlechter wären; denn viele derselben hatten mehr als eine Klafter, einige $1\frac{1}{2}$ Klafter im Durchmesser, was bei ihrer halb und fast ganz kuglichen Form ganz überaus große Massen bedingte ¹). Diese nothwendig als sehr alt zu

1) Nach Hrn. v. Blainville's Darstellung (*Dict. des sciences naturelles, Zoophytes* p. 94.) würde Forskäl noch größere Korallenblöcke, nämlich von 25 Kubikfuß, dort gefunden ha-

bezeichnende Korallenblöcke bildeten am Aufsenrande der Korallenriffe häufig die obersten Massen, und geben, wie es mir scheint, Belege ab, daß in der ganzen Zeit, welche zu ihrem Wachsthum nöthig war, das Korallenriff nicht höher gestiegen, indem keine spätere Generation ihres Geschlechts sie bedeckt hat. Höchst wahrscheinlich leben sogar in diesen riesenhaften Familienbauen noch die ältesten Stammthiere fort, wie ich wenigstens bei sehr ansehnlichen Blöcken mich überzeigte, daß die inneren regelmäfsig abgesetzten, verlassenen Kammern der concaven Sterne, z. B. bei *Astraea dipsacea*, bis zum Mittelpunkte der Basis reichen, während flachere Sterne sich zwischen diese im spitzen Winkel einkeilen und somit als spätere Knospen ergeben. Zuweilen sah ich wohl an so grofsen Blöcken einzelne ca-

ben; allein das ist ein Mißverständniß. Hr. v. Blainville übersetzt: *On en tire des blocs, qui ont vingt-cinq pieds et qui ne content cependant qu'une piastre cact.*; bei Forskål heifst es aber p. 131: *Lapides 25 (,) pedem (unum) cubicum aequantes et e littore transvecti (,) emuntur uno piastro reliq.*

Uebrigens scheint Forster die gröfsten Korallenstöcke gesehen zu haben. Adalb. v. Chamisso erwähnt p. 187 Korallenbänke von oft 1 Faden an Länge und 3 bis 4 Fufs Dicke; allein Forster spricht ganz bestimmt von Korallenstämmen, welche auf der Schildkröten-Insel, vulkanisch gehoben, über Wasser stehen, und 15 Fufs (also fast 3 Klafter) hoch, im Stamme 3 Schuh dick und am Gipfel 18 Schuh (3 volle Klafter) breit sind. Forster's Reise, S. 125. Ist wohl *Heteropora palmata* zuweilen so grofs? Mehr als 9 Fufs im Durchmesser haltend erinnere ich mich keine gesehen zu haben, und das waren Daedalinen. Madreporinen sah ich nur von 4 und 5 Fufs Durchmesser. Shaw giebt aber die Gröfse von pyramidenartigen Heteroporen bei Tor auf 8 bis 10 Fufs an, wobei ihm wohl die Wassertiefe getäuscht hat. *Voyage dans Levant, II p. 86.* Diese kolossalen Formen der Daedalinen, welche gerade die interessantesten sind, bleiben häufig ganz unbeachtet, weil sie nicht zur Untersuchung zu erlangen sind. Ich selbst glaube in ihnen viele besondere Species, vielleicht Genera, haben unbeachtet zurücklassen zu müssen.

riöse Vertiefungen, die wohl durch Verletzungen und Absterben einzelner Thiere hervorgebracht seyn mochten, zuweilen waren aber auch solche Vertiefungen wieder durch Knospen der nächsten Thiere überzogen und neu belebt worden.

Nur diese individuelle Vergrößerung des Korallenstockes oder diese Familienausdehnung ist es, welche ich als ein Wachsthum der Korallenriffe im rothen Meere bezeichnen kann, und mit Ueberzeugung beobachtet habe. Die lockere Structur der ästigen Kronentuffe, Maschentuffe und Tausendsternentuffe (Heteroporen, Madreporen und Milleporen) macht diese Gattungen leichter unregelmäßig, und sie scheinen bei einer gewissen Höhe weniger productiv, besonders in der Knospenbildung, zu werden, wie auch alte Bäume verhältnißmäßig weit weniger wachsen als in der Jugend. Vielleicht zeigt aber auch die riesenhafte *Heteropora* (*Madrepora*) *palmata* des indischen Meeres ihre fernsten Geschlechter in einem friedlichen, durch Jahrtausende nicht gestörten colossalen Ganzen.

Es scheint ferner in der Lebensthätigkeit der Korallenthierc etwas kräftig Abstossendes gegen parasitische Formen ihrer eigenen Klasse zu liegen. Die größten Korallenstöcke, in so hohes Alter sie auch hinausreichen mögen, erhalten sich rein von allen Parasiten ihres Gleichen, obschon sie häufig von Balanen und Ringwürmern, und auch wohl von Bivalven angebohrt und belästigt gefunden werden. Ich habe kein Beispiel kennen gelernt, wo eine lebende Koralle mitten auf einem anderen lebenden Korallenstocke bei dessen Leben sich entwickelt hätte; daher kann man in den Museen die größten und schönsten Exemplare von Mäanderkorallen, Kronentuffen, Bechertuffen u. s. w. ganz rein sehen. Diese abstossende Kraft der Korallenthierc ist gewiß kein geringes Hinderniß für die Annahme einer Aufspeicherung der Genera-

tio-

tionen zu Inseln im indischen Meere, so wie sie sich denn im rothen Meere nicht nachweisen läßt.

Fasse ich endlich den allgemeinen Eindruck zusammen, welchen die Beobachtung des Einflusses der Korallenthierc auf Inselbildung im rothen Meere bei mir zurückgelassen hat, so ist es dieser, daß daselbst überhaupt keine Insel im Wachsen, sondern daß alle im Abnehmen sind, und daß mithin, auch die Korallen das Wachsthum der Inseln nicht befördern, sondern nur als Einfassung und Ueberkleidung des unterseeischen Gesteins dienen. So schienen denn die Korallen das Zerstören der Inselmassen durch die Brandung nur zu hindern oder zu schwächen, aber keine neuen zu bedingen. So erklärt sich auch das vermeinte Bauen der Korallenthierc bis an die Oberfläche des Wassers, indem die Erscheinung wohl nur ein Verhindern durch Korallen ist, daß die bereits bis unter das Niveau des Meeres verwitterten und vom Meere abgetragenen Inseln sich noch tiefer senken.

Was die Bildung der zuweilen starken fossilen Korallenlager anlangt, so sind sie wohl schwerlich die Baue der Thiere, sondern Anhäufung von zerstörten Massen nach dem Tode der Thiere; denn nirgends scheint ein solches Lager das Ansehen eines einfach überschütteten wohl erhaltenen Korallenriffes zu haben. So können die Wellen Korallenfragmente, die sie von den Riffen abreißen, wohl in vertieften Bassins bis zu hohen Lagern zusammenführen, und vulkanische Thätigkeiten mögen hier und da solche Lager gehoben haben, wie die der Conchylienfragmente, und wie sie die von Forster und Vancouver beschriebenen ganzen, deutlich einfach gelagerten Korallenbänke wohl erhalten hoch über das Meer gehoben haben.

F. Ueber das geschichtliche Wachsen der Korallenriffe im rothen Meere.

Wie man überall vom Wachsen der Korallenriffe spricht, und im indischen Meere ganze Archipele und Tausende von Inseln durch Korallenthiere erhöht, und durch Wind und Wellen vollendet zu sehen meint, so giebt es allerdings auch im rothen Meere bei den Schiffen und Bewohnern der Handelsstädte die Sage des Wachsens der Korallenriffe, des Verengens der Häfen und Seestraßen. Ich habe darüber Folgendes erfahren: In Tor, wo das südliche Ende des Korallenriffes, welches den Hafen bildet, durch ein Signal, ein Häufchen Steine, bezeichnet war, versicherten sowohl der alte Schiffer Maallem Ansäri, als auch der Aelteste der kleinen Griechen-Kolonie, welcher dann bald starb, daß während ihres Lebens, was ich bei dem letzteren, der über 60 Jahre alt war, doch auf ein halbes Jahrhundert klarer Erinnerung schätzte, weder das Signal sich verändert habe, noch das Korallenriff höher geworden sey, noch daß Familien-Traditionen davon vorhanden wären. Ich habe auch die ältesten Berichte der Seefahrer über diesen sehr einfachen Hafen nachgeschlagen, und fand die portugiesischen Nachrichten über denselben von Don Juan de Castro aus dem Jahre 1541 mit seiner von mir 1823 erfahrenen Beschaffenheit so übereinstimmend, daß ich zu glauben geneigt bin, die Korallenthiere haben dort gar keinen irgend beträchtlichen Einfluß ausgeübt, obwohl zwischen beiden Beobachtungen ein Zeitraum von fast vollen 300 Jahren liegt, und alle Gelegenheit und Ruhe zur Vermehrung dieser Thiere in Tor vorhanden ist. Auf gleiche Weise stimmt die Beschreibung der ebenfalls sehr einfachen Rhede von Cosseir aus jener Zeit völlig auf die heutige, von uns gesehene Form. Ferner finde ich de Castro's Beschreibung der drei Inseln bei Massaua an der habessinischen Küste und des Hafens bei Massaua noch voll-

ständig anwendbar auf ihre jetzige Gestalt und Beschaffenheit. Wenn ich dagegen nicht verschweigen will, daß bei meiner Anwesenheit in Djedda die dortigen Bewohner über das Zunehmen der Korallen ängstlich klagten, weil sie den Hafen verschlössen, auch bei der großen Zusammensetzung seiner Form geschichtliche Nachrichten schwer zu vergleichen sind, so möchte ich, jene Klagen über die Thatsache ehrend, lieber geneigt seyn, dieselbe auf ein Versanden des Hafens und Verderben desselben durch unüberlegtes und unbestraftes Auswerfen des Ballastes der Schiffe (welcher ebenfalls aus Korallenblöcken zu bestehen pflegt) zu beziehen. Forskäl's Bemerkungen über das Zunehmen des Landes an der arabischen Küste und bei Sues stimmen mit der Ansicht des Versandens überein. Bei Sues ist sie außer allem Zweifel. Es dürfte daher die Meinung des Herrn Professors Reinhardt, die Herr Blainville 1830 (im *Dictionnaire des sciences naturelles, Article Zoophytes, p. 95*) mittheilt, wonach Forster und Peron, welche den großen Einfluß der Korallenthierie im Südmeere behaupteten, gegen Quoy und Gaimard doch Recht hätten, durch diese Beobachtungen im rothen Meere sich schwerlich bestätigen lassen.

Noch speciellere Nachrichten über einige Korallenriffe werde ich in meiner Reisebeschreibung mittheilen, und muß nur sehr wünschen, daß neuere Reisende einzelne Localitäten, die leicht vergleichbar und aufzufinden, dabei aber doch charakteristisch sind, von Neuem recht speciell aufnehmen und vergleichen möchten. Besonders auf ganz specielle Aufnahmen von isolirten Riffen dürfte jetzt durch besondere Anregung die Beobachtung hinzulenken seyn, indem die generelleren Ueberichten kein zu vergleichendes Material für spätere Zeiten geben, und die Häfen allerlei andern Zufälligkeiten und Künsteleien ausgesetzt sind, die sich nicht rein durchschauen lassen.

IV. Gesamteresultat unserer Erfahrungen über die Verhältnisse der Korallenthierc als Felsmassen.

1) Die Korallenbänke des rothen Meeres sind immer auf seichten Stellen, daher vorzugsweise in der Nähe der Küsten, und immer an Zahl und Ausdehnung gegen die Küste hin zunehmend; nur in der Nähe vulkanischer Processe fanden wir sie im hohen Meere.

2) Diese Korallenriffe sind nie ring- oder trichterförmig, sondern immer tafelförmig, oft bandartig verlängert, oder reihenweis, parallel mit der Küste, und in einem deutlichen geognostischen Zusammenhange mit derselben.

3) Die Küsten des rothen Meeres bestehen auf der arabischen Seite zuweilen aus Mergel und Gyps, wie bei Hamam Faraun im Norden und bei el Gisan im Süden, zuweilen aus Sandstein, wie bei Nakubs, oder aus einem sandsteinartigen Conglomerat von Quarz und Feldspath mit Dolomit-Cäment, wie bei Ras Muhammed, selten aus Lava, wie bei el Wufsem, südlich von Gumbufe, oft aus einem tertiären und neueren weissen und mürben Kalksteine mit horizontaler Schichtung, und mit sehr verkleinerten undentlichen Fragmenten fossiler Seethiere, der, in Form von oft eine Tagereise (3 bis 4 deutsche Meilen) breiten geneigten Ebenen und wenig ausgezeichneten Hügeln, den Abfall des mitten durch Arabiens Länge hinziehenden hohen Porphy-, Syenit- und Kieselschiefer-Gebirges gegen das Meer bildet, an welches sich dieses selbst nur selten lehnt. Aus einem gleichen tertiären und neueren sehr weissen Kalksteine, der oft zusammengebacknem Meeressande ähnlich ist, bestehen bei weitem die Mehrzahl, sowohl der flachen, als auch der bis 300 Fufs erhabenen Felsinseln. Einige zeigen höhere Berge von dem oben genannten dolomitischen Conglomerat und von Gyps — nicht Mergel und Bergmehl — (Tiran), oder Lava (Ketumbul), entspre-

chend dem Gestein ihrer nächsten Küste, wie die von mir mitgebrachten Proben belegen ¹⁾).

4) Alle Korallenbänke, die untersucht werden konnten, zeigten als Grund einen neueren horizontal geschichteten Kalkstein, welcher nirgends durch Zusammenbaken oder Zusammensintern von Korallen oder ihren deutlichen Fragmenten entstanden ist, da man diese nicht darin erkennt, sondern nur aus meist fast mikroskopisch kleinen, sehr aufgelösten organischen Fragmenten oder cämentirtem Meeressande besteht, und zuweilen offenbar in einer früheren Periode gebildet erscheint, als die Ansiedelung der Korallen eintrat. Zuweilen nämlich mag er sich zu den Korallen verhalten, wie die Dammerde zum Walde; da aber, wo er gleichzeitig 100 bis 300 Fufs hoch über das Meer erhabene Felsen ohne Spur von Korallen-Einschluss oder Auflagerung bildet, mag er wohl älter seyn als die Korallenbildung.

5) Die lebenden sowohl als todtten Korallenstämme bilden nirgends im rothen Meere über einander gehäufte hohe Lagen, sondern sie geben nur den einfachen Ueberzug der meisten unterseeischen Felsen. Oft betrug die Höhe der Korallenschicht nur 1 bis 2 Fufs, nirgends, so weit es sich erkennen liefs, mehr als $1\frac{1}{2}$ Klafter, je nach der Gröfse der einzelnen Blöcke. So scheint denn auch die Mächtigkeit, welche Quoy und Gaimard den Korallenlagern im Allgemeinen geben, nämlich 25 bis 30 Fufs, für das rothe Meer noch um das Doppelte zu stark.

Da es, nach Forster, einzelne, 3 Klafter hohe

1) Die Körner des dolomitischen Conglomerats, welches mit Gyps die hohe Insel Tiran bildet, und an der nahen Küste bei Scherm el Scheik, ohnweit Ras Muhammed, ebenfalls Berge bildet, sind am letzteren Orte mit einem dünnen schwarzen Mangan-Ueberzuge bedeckt, weshalb die Farbe des Gebirges ohnweit Ras Muhammed schwarz ist. Ist diefs die Stelle, die Burchhardt für vulkanisch hielt? Ueberdiefs ist das Gestein eisenhaltig.

Korallenstämme im Südmeere giebt, so dürfte dies als Maassstab für die mögliche Höhe solcher Lagen im südlichen Oceane gelten.

Wie nicht ein Wald fort und fort auf dem andern wächst, auch wenn die ersten Bäume sterben, und wie im Urwalde sich selbst überlassen bleiben oder versanden, und so wie die Dammerde immer im Verhältniss zum Walde gering ist, gerade so erschienen mir auch die natürlichen Verhältnisse der Korallen und ihres Bodens.

6) Nur Felsboden zeigte dichten Korallenüberzug; im Sande fanden sich keine, oder nur kümmerliche, verschlagene Korallen; auch starben die von mir auf der sandigen Küste von Tor angelegten Magazine lebender Korallen meistens in wenig Tagen ganz aus.

Zwar fanden sich auf den Korallenriffen zwischen den einzelnen Korallenblöcken nicht selten dünne Lagen eines weissen Sandes; allein die frei auf diesen liegenden Korallen waren nicht häufig, und wohl durch Verwittern ihrer Basis oder Wellenschlag abgebrochen, oder sie hatten sich auf todtten Fragmenten entwickelt. Auch wurde dieser Sand durch die Wellen nicht beweglich, und erscheint als der geringe Niederschlag aus dem Meerwasser nach seltenen tief wühlenden Stürmen, der nicht schädlich wirkt, weil er unbedeutend ist, und, der umgebenden Korallen halber, von den Wellen nicht leicht aufgeführt werden kann. Fungien, Holothurien und Seesterne lieben diese Stellen.

7) Die von uns beobachtete Formenzahl der Korallenthier im rothen Meere beträgt 110 verschiedene Arten; sämmtliche bisher überhaupt dort beobachtete Formen sind an Zahl 120, also fast $\frac{1}{3}$ aller sicher bekannten lebenden Korallenthier der Erde ¹⁾).

- 1) a. Ueber diese verschiedenen Formen habe ich in der früheren Abhandlung *über die Korallenthier* ausführlichere Mittheilungen gemacht, und habe ebenda durch die speciellsten Unter-

8) Aufmerksame Betrachtung der eigenthümlichen Structur der einzelnen Formen der Korallenthiere zeigt deutlich, daß alle die, welche hauptsächlich Steinmassen bilden, gar nicht im Stande sind, feste Wände aufzu-

nehnungen die gegenwärtig mitzutheilenden allgemeineren Resultate vorbereitet und zu begründen gesucht. Die ganze Gruppe der eigentlichen (einnündigen) Korallenthiere, welche man allmählig in mehr als 158 verschiedene Gattungsnamen zertheilt und mit ganz heterogenen Thieren und Pflanzen gemischt hatte, habe ich nach selbst beobachteten übereinstimmenden Structur- und Entwicklungsverhältnissen auf 86 Gattungen reducirt, die vielleicht noch um einige verringert werden können, indem einige Genera zu Subgeneribus werden könnten. Jedoch hielt ich die natürlichen Gruppierungen, wo sie als ein kräftig entwickeltes Ganzes erschienen, für wichtiger, als die Consequenz im Durchführen der Einheit des Theilungsprincips. Ueberall entwickelt sich ja historisch nicht die Natur am Verstande des Menschen, sondern der menschliche Verstand entfaltet sich an der tiefer und fester als alle seine Systeme begründeten Natur. So erschien es mir denn richtiger und wissenschaftlich förderlicher, nicht ein logisches Schema zu entwerfen und darin die Naturkörper unterzubringen, deren Gruppen so, bei einer späteren nöthigen Veränderung jenes Schemas, haltlos auseinanderfallen und keinen festen Grund für künftige Forschung bieten, sondern aus den allseitigsten Verwandtschaften der mühsam einzeln untersuchten Formen nach logischen Grundsätzen kleine Gruppen zu bilden, die eine festere Basis für künftige systematische Versuche geben könnten. Sonach ist denn die von mir gegebene systematische Uebersicht in ihren Einzelheiten am festesten und sichersten, und die oberen Abtheilungen sind nur *a posteriori* entnommene Charaktere allmählig größerer und übersichtlicherer Gruppen. Sie können sich beim Fortschreiten der Wissenschaft ändern, ohne daß das sie erfüllende Material haltlos auseinanderfällt, wie es der Fall ist, wenn man die Actinien zu den Echinodermen, und die Tethyen, Spongien u. s. w. zu den Korallen stellt, oder die Celloporen und Milleporen vereinigt.

b. Die Kalkabsonderung der Korallenthiere ist da, wo sie regelmäßige Blätter, Stäbchen und dergleichen bildet, gerade wie bei allen übrigen Thieren, ein Stützpunkt des Muskelsystems mit seinen Sehnen und eine Ausscheidung aciner Gefäße. So sind die Knochen der Menschen und Säugethiere, die breiten

bauen, um sich vor der Brandung zu schützen, wie es Forster sich dachte. Die Korallenthierc leben nicht in steinernen Röhren, und bauen nicht, wie Termiten oder Wespen, ein sie schützendes gemeinschaftliches Haus oder Nest ¹⁾; auch sind sie nicht, wie die Aустern,

Schalen der vielmuskelligen Bivalven, die Columelle und die daran hängende Spiralschale der einmuskelligen Univalven. Zuweilen, aber nur selten, ist sie eine Excretion des Hautsystems, wie die Fischschuppen, ohne directen Zusammenhang mit Muskeln und Sehnen. Die inneren Lamellen, welche beim Querdurchschnitt der Actinien die Strahlen bilden, sind deutliche Längsmuskeln mit Längsfasern, und entsprechen in ihrer Lage und Verhältniß zum Körper vollkommen den Steinlamellen der Steinkorallen, welche von den faserigen Häuten überzogen sind, und mithin die Stützpunkte eben solcher Muskelhäute abzugeben scheinen. Eben so verhält sich der Fuß (die Axe) der Edelkorallen (Isidcen) und Hornkorallen (Gorgoninen) wohl sehr nahe wie der Deckel der einschaligen Schnecken, der das Rudiment der anderen Muschelhälfte der Bivalven allerdings, wie früher Oken bemerkt hat, darzustellen scheint. Bei den Bivalven möchte ich nämlich jeden einfachen durchgehenden Muskel für zwei direct entgegengesetzte halten, deren Vereinigungspunkt durch Gemeinschaft der Gefäße in der Mitte des Thieres ist. Uebrigens gehe ich nicht weiter auf dies Feld der Speculation, welches weitere directe Beobachtungen über den Gefäßverlauf erst noch mehr bepflanzen müssen, glaubte aber durch Zusammenstellung dieser Aehnlichkeiten auf einige ursächliche Verhältnisse der Erscheinungen bei der Kalkabsonderung zu leiten, deren weitere Prüfung und Sichtung wünschenswerth ist. Ob man durch intensivere Beobachtung des Kalkabsonderungs-Processes bei Säugethieren eine größere Einsicht in denselben leichter erlangen werde, oder ob dies durch die Korallenthierc besser gelingen werde, ist nicht vorherzusagen. Da jedoch der größte Erfolg wohl da seyn wird, wo man mit einiger Nothwendigkeit die intensivste Aufmerksamkeit auf die feinsten Theile richtet, so möchte ich wohl glauben, daß die Korallenthierc oder Muschelthierc das Räthsel früher lösen helfen werden, als die weit größeren, den Beobachter mehr zerstreuenden Säugethiere.

- 1) Ellis, der erste gründliche Beobachter, vertheidigt sich zwar gegen Baster, daß er sich keine Nester dabei vorgestellt habe, sondern Häute; allein der eine wie der andere Vergleich paßt

durch Steindeckel geschützt, sondern sämtliche wahre und einflußreiche Steinkorallen tragen den weichen Thierkörper aufserhalb, und das baumartige oder kugelartige Steingerüst bildet die inneren Knochen oder den unteren Fuß. Um daher Wälle für Korallenbassins zu bilden, müßten einige Formen ihren gleichartig nackten Körper der ganzen Kraft der Brandung aussetzen und sich gleichsam aufopfern für die übrigen. Die gleichartige weiche Beschaffenheit des Körpers läßt aber vielmehr schließeln, daß auch die schädlichen Einflüsse ziemlich gleichartig bei allen wirken werden. Zwar leben die Orgelkorallen durch ihre Stein-Epidermis gleichsam in steinernen Futteralen; allein diese gerade lieben nicht die stärkste Brandung, und sind auch zarter und zerbrechlicher als viele andere, und von geringerer Größe.

9) Der Widerspruch in den Nachrichten der Beobachter, indem nach einigen die Korallenthiere die Brandung scheuen, nach anderen lieben, oder gewisse Formen sie lieben, löst sich, unseren Beobachtungen zufolge, dahin auf, daß im Allgemeinen die lebenden Korallenthiere die Brandung nicht scheuen, sondern lieben. In sehr ruhigen Bassins fanden wir mehre Tangen als Korallen, und weniger schöne und zahlreiche Formen derselben, als auf den frei gelegenen Felsspitzen und Riffen, und auf geschützten sandigen Stellen fanden wir mehr Seegras (der *Zostera* und *Phucagrostis* der europäischen Meere ähnliche, oft jedoch eigenthümliche Formen, nämlich die Gattungen *Barkania*, der *Halophila* des Südmeeres sehr verwandt, und *Schizotheca Hemprichii*, eine ganz eigenthümliche Form des rothen Meeres

nicht auf die Korallenthiere im Allgemeinen. Eigentlich scheint sich Ellis den Korallenstock wie ein Convolut von Serpularöhren gedacht zu haben, also doch wie einen willkürlichen Verein vieler Thier-Individuen, wozu auch die Ansterbänke gehören. Ganz anders verhält sich aber der Korallenstock als diese Dinge.

mit großer, vielspaltiger und meist viersaamiger Kapsel, und der *Phucagrostis* ähnlichen Blättern. Zu den Barkanien gehört Delile's sonderbare *Zostera bullata* des rothen Meeres).

Die größten und schönsten Korallen sahen wir immer am Aufsenrande der Korallenriffe, und diese Formen waren seltner verästet, meist Daedalinen; aber dicht neben dem schroffen Aufsenrande, noch ganz von den Wogen der Brandung überfluthet, gediehen auch schon die ästigen Formen am besten; weiter entfernt vom Aufsenrande waren die Exemplare meist schon kleiner.

Aus der Tiefe schroff hervorragende und über das Meer sich erhebende Felsen, an denen eine hohe Brandung zurtückfällt, zeigten uns keinen Korallenüberzug, wohl aber solche, die, so schroff sie auch in eine große Tiefe gingen, nicht über das Wasser ragten, und mithin den hochbrandenden Wogen gestatteten, sich über sie hin zu vertheilen. Das letztere mag wohl die Intensität der Bewegung des Wassers sehr vermindern, und den Korallenthieren nicht widerlich, sondern förderlich seyn, indem dadurch das Stagniren der faulen Stoffe verhindert wird.

10) Die Korallenthierc sind keineswegs im Meere oder in der Jugend eine längere Zeit hindurch weich, und erhärten im Alter oder an der Luft, sondern es giebt Formen, die immer weich sind und nie hart werden, und andere, die durch eine Art von innerer Knochenbildung immer hart sind, und, außer im Eizustande, nie weich waren. Zuweilen sehen diese beiden Reihen der Korallenthierc sich äußerlich sehr ähnlich, und werden von Unkundigen verwechselt. Jedoch haben alle harte Korallen, mit Ausnahme der *Orgelkoralle* (einer einzigen Gattung von 86 Gattungen, und die von den 386 Arten nur 3 Arten enthält), einen weichen Ueberzug, der eigentlich allein diese Thiere selbst ausmacht, oder doch ihr wesentlicher Theil ist. Dieser weiche,

sehr dünne und gallertige, den Ueberzug der Steinkorallen bildende Thierkörper kann sich oft lang ausdehnen, und rückziehbare, Fäden und Franchen gleichende, Fangarme entwickeln, zuweilen aber fehlen ihm diese. Ferner kann sich dieses weiche, vielfach organisirte Thier auch in die sternartigen Höhlen seines inneren Knochengerstes zurückziehen, und äußerlich so dicht anlegen, daß es wie ein ganz dünner, kaum merklicher Schleimüberzug des Steines erscheint. Andere Formen sind ganz ohne inneren Steinkern, haben aber eine noch größere Contractilität und Ausdehnungsfähigkeit, die bis zur Bewunderung auffallend ist, und die man, will man das Wunderbare besonders hervorheben, Verwandlung nennen kann, was sie eigentlich nicht ist. So sind denn alle Nachrichten von Verwandlungen der Korallen nur Irrthümer oder Fabeln.

11) Die lebenden Korallen gehen im rothen Meere nicht bis in große Tiefe. Schon bei 6 Klafter Tiefe fanden wir keine mehr, obwohl der weniger tiefe Rand der Inseln oder nahe Riffe deren sehr viele enthielten. Auch versicherten die Perlenfischer in Jemen und Massaua, daß in 9 Klafter Tiefe bei den Perlenmuscheln keine Korallen wären, sondern Sand. Speciellere Untersuchungen konnten wir nicht anstellen. Die grönländische Doldenfeder (*Umbellularia Encrinus*) soll freilich 236 Klafter tief gefangen seyn, wie Ellis mittheilt, und wo sie wahrscheinlich nicht allein lebte. Ob diese Wallfischfänger-Berichte des Capitain Adrianz nicht etwas ungenau waren, müssen wiederholte Beobachtungen lehren.

12) Ein natürliches Absterben von Generationen der Korallenthier in gewissen Zeiträumen, um neuen, auf ihnen sich entwickelnden Generationen zur Basis zu dienen, läßt sich mit ihren physiologischen Verhältnissen und unseren Erfahrungen eben so wenig vereinigen, als ihr Fortwachsen beim Versanden und ihr Aufeinanderwachsen ohne Absterben der unteren. Nur bei *Moos-*

thieren und Sertularinen kommt das Letztere zuweilen vor.

13) Die Inseln des rothen Meeres sind überall weit deutlicher im Abnehmen als im Zunehmen an ihrer Oberfläche, wenn man etwa einzelne Sanddünen ausnimmt. Durch die Brandung angehäuften Korallenwälle, den Sanddünen in ihrer Entstehung ähnlich, wie sie im indischen Meere als Regel vorkommen sollen, finden sich im rothen Meere nirgends.

14) Die Korallenthier, welche den unterseeischen Fuß der Inseln wie ein Kranz umgeben, scheinen da, wo Wind und Wellen die schmälern Inseln allmählig abtragen, wenn dieß bis mehr oder weniger dicht unter die Meeresfläche geschehen ist, sich darüber hin auszudehnen, und somit zu verhindern, daß die Abtragung weiter fortgeht. So steigen denn die Korallenbänke des rothen Meeres nicht vom tiefen Boden bis dicht unter die Meeresoberfläche empor, wie man es bei Korallenriffen im indischen Oceane allgemein zu erkennen glaubt, sondern sämtliche Korallenbänke scheinen vielmehr flachere, schmale Inseln zu seyn, welche von oben herab verwittert und verwacht, und endlich überfluthet wurden, die aber von den sie in einfacher Lage allmählig überziehenden Korallen, wie Sanddünen von den Dünenpflanzen, in dieser Höhe fast gleichmäßig erhalten werden. Wäre das Grundgestein dieser Inseln nicht ein mürber neuerer Kalkstein, der oft sogar nur ein cämentirter, vulkanisch gehobener Meeressand zu nennen ist, sondern ein fester Granit und Gneus gewesen, so würden sie bei gleicher Bildung (wie ich es neuerlich zu meiner Ueberraschung an den, jenen Korallenbänken in der Erscheinung höchst verwandten Schären in Norwegen beobachtet konnte), anstatt unterseeische Korallenbänke zu werden, hervorragende, gegen das hohe Meer hin immer einzelner werdende Klippen geblieben seyn. Hiezu kommt die tafelförmige Gestalt der Korallenriffe im rothen Meere,

welche deutlich genug durch die horizontale Schichtung des dortigen weichen Grundgesteins erzeugt zu seyn scheint (während die schichtungslosen, harten und zackigen norwegischen Felsen nur abgerundet wurden) und während zahlreiche kleine Trichter-Vulkane des Südmeeres, den schon vorhandenen vielen übereinstimmenden Beobachtungen zufolge, die Basis und Form der dortigen ringförmigen Riffe bedingen mögen.

Würde bei den ringförmigen Korallenriffen des Südmeeres das mittlere Bassin, in welchem Korallen gedeihen, bei jedem Sturme versandet, so würden die Korallen, wie ein durch Dünen versandender Wald, sterben, und ein Ausfüllen dieser Mittelflächen durch mehr als *eine* Schicht Korallen scheint, den Resultaten meiner Beobachtung zufolge, mit der Natur der Korallenthierc nicht vereinbar. Stellen, wo das Meereswasser häufig durch beweglichen Sand getrübt wird, waren nie die Orte, wo wir Korallen gedeihen sahen, sondern das klarste und reinste Seewasser. Auch fehlt es, so viel ich weiß, noch ganz an directen Beobachtungen wirklich mehrfach über einander stehender und cämentirter, sichtlich erhaltener Schichtungen von Korallen, die irgend einmal eine Fläche oder Vertiefung im ruhigen Wachsthum ausgefüllt hätten, und durch spätere vulkanische Hebung zugänglich geworden wären.

So erscheinen denn die Korallen im rothen Meere zwar nicht als Schöpfer neuer Inseln, wohl aber als bewundernswerthe Erhalter und als zur Vorsicht mahnender, überraschender und belehrender, ein mächtiges Leben und Wirken im Meere bekundender Schmuck der schon vorhandenen.

In seinen Tiefen mag das Meer die erdigen Ueberreste der Seethiere, Muschelschalen, Seeigel-Stacheln, Serpularöhren, Korallensteine, und deren verkleinerte

Theile in hohe Schichten sammeln, und daraus Meeres-sand und Gebirgsmassen bilden, die hie und da vulkanisch gehoben werden, auch mögen die lebenden Korallen als kalkabsondernde Thiere verhältnißmäfsig den ersten Rang einnehmen, und der ganz speciellen Aufmerksamkeit auf diese Prozesse sehr zu empfehlen seyn, indem sie durch indirecte Wirkung allerdings vielleicht vorzugsweise jenen Einfluß auf die Erdoberfläche haben, der in den Kalkformationen unsere Bewunderung und Erstaunen in Anspruch nimmt. Allein nach welchen Gesetzen so kleine Organismen in dem nur sehr wenig (etwa 0,02 Procent nach Vogel) kalkerhaltigen Seewasser so grofse Massen kohlen-sauren Kalkes absondern können, ist eine Aufgabe, deren Lösung den bisherigen Bemühungen noch nicht hat gelingen wollen.

Ob nicht auch die schwachen, einst wohl höher gewesenen Kraterränder der grofsen Gruppen kleiner Vulkane im Südmeere ohne den lebendigen Korallenüberzug schon längst vom Meere vollends abgetragen und verschwunden wären, und ob nicht die eigene Vulkanthätigkeit hie und da die mittleren Bassins erfüllt, und zum Bewachsen und Bewohnen beim späteren Verwittern geschickt gemacht, öfter aber für ewige Zeiten unerfüllt gelassen und dem Korallenbau überwiesen hat, mögen wiederholte Erfahrungen an jenen Punkten weiter entwickeln.

III. Ueber die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100° C.; von F. Rudberg.

Unter den Constanten in der Physik ist gewifs keine für sicherer bestimmt angesehen worden als die Ausdehnung der trocknen Luft, oder allgemein der trocknen Gase, bei unverändertem Druck, zwischen den Fundamentalpunkten der Thermometerskala. Die hierüber zu Anfange dieses Jahrhunderts fast gleichzeitig von Dalton und Gay-Lussac angestellten zahlreichen Versuche schienen aufser allen Zweifel zu setzen, dafs der Werth dieser Ausdehnung von 0° bis 100° C. unter constantem Druck, das Volum bei 0° dabei als Einheit genommen, gleich 0,375 sey. Die ausgezeichnete experimentelle Geschicklichkeit dieser beiden Physiker, so wie die Gröfse und Menge ihrer Verdienste um die Fortschritte der Physik, erlaubten nicht, Mißtrauen in die Richtigkeit dieses Resultats zu setzen, und daher hat man denn auch seit mehr als 30 Jahren bei allen Berechnungen, worin die Ausdehnung der Gase vorkommt, den Werth 0,375 zum Grunde gelegt ¹⁾.

Die in Frage stehende Constante ist unstreitig für die Physik von der gröfsten Wichtigkeit, denn sie macht

- 1) Zwar machten Gilbert und Soldner schon beim Erscheinen der ersten Arbeit von Gay-Lussac (*Annal. de chim. An. X T. XXXXIII p. 165*) die Bemerkung, dafs Gay-Lussac wahrscheinlich die Berichtigung wegen der Ausdehnung des Glases vergessen hätte, und dafs man also statt 0,375 einen gröfseren Werth, nämlich 0,378 haben würde; allein diese Bemerkung schien beseitigt zu seyn, da La Place (*Mécanique céleste, T. IV p. 270*) erwähnt, Gay-Lussac habe später, freilich nach einer anderen Methode, noch 25 Versuche angestellt, und dabei, wie ausdrücklich angeführt wird, nach Anbringung aller Berichtigungen, denselben Werth 0,375 gefunden.

die Basis der ganzen Thermometrie aus, sie wird bei Erklärung der meisten Wärmeerscheinungen gebraucht, und ist endlich zur Berechnung vieler, theils der Physik, theils anderen Wissenschaften angehöriger Beobachtungen erforderlich, wie z. B. der über die Fortpflanzung des Schalls, der barometrischen Höhenmessungen, der der astronomischen Strahlenbrechung. Um so auffallender wird es gewiss Jedem seyn, zu vernehmen, daß der bis jetzt angenommene Werth dieser Constante nicht unbedeutend fehlerhaft ist, indem er, wie es dieser Aufsatz zeigen wird, statt 0,375 nur 0,364 bis 0,365 zu seyn scheint.

Man könnte glauben, ein so großer Unterschied hätte sich bei mehren Erscheinungen aus dem Vergleiche der Berechnung mit der Beobachtung schon ergeben müssen; allein die meisten der Beobachtungen dieser Art werden bei wenig von einander verschiedenen Temperaturen angestellt, und dadurch wird der Einfluß des erwähnten Unterschiedes bei Reduction der Beobachtungen auf eine gemeinschaftliche Temperatur so klein, daß er mit den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zusammenfällt. Erst bei größeren Temperaturunterschieden, z. B. bei Unterschieden von 50, 100 und mehren Graden, zeigt sich ein bedeutender Unterschied, und gerade solche Beobachtungen waren es, die mir Veranlassung gaben, den Werth dieser Constanten einer neuen Prüfung zu unterwerfen.

Bei einer Untersuchung über den Schmelzpunkt leichtflüssiger Metalle (Zinn, Kadmium, Blei), welche mich im vorigen Jahre beschäftigte, und wobei ich diese, eben so gut als der Schmelzpunkt des Eises, feste Temperaturen nicht nur in Graden des Quecksilberthermometers (durch die wahre Ausdehnung der Luft) zu bestimmen suchte, war ich genöthigt die Ausdehnung des angewandten Gases bei diesen hohen Temperaturen auszumitteln, und dazu bediente ich mich einer eigenen, einfachen und si-
che-

cheren, gerade auf die Unveränderlichkeit der Schmelztemperatur gegründeten Methode. Als ich hierbei die Constante 0,375 anwandte, erwies sich die Ausdehnung des Glases zwar im Ganzen als zunehmend mit der Temperatur, aber auf eine Art, die ich, um Weitläufigkeit zu vermeiden, hier nicht anführe, die aber doch gegen die Wahrscheinlichkeit stritt. Deshalb unternahm ich gegen die Mitte des vorigen Decembers einige Versuche über die Ausdehnung der trocknen Luft, und fand dabei sogleich, daß sie merkbar geringer sey als sie von Dalton und Gay-Lussac angegeben worden. Die Fortsetzung dieser Versuche im Januar und Februar gab mir so übereinstimmende Resultate, daß ich wagte sie Hrn. Baron Berzelius mitzutheilen, welcher die Gefälligkeit hatte, sie der Academie zu Stockholm in einer ihrer Sitzungen zu Anfange März vorzulegen; später sind sie auch an deren Stiftungstage am 31. März erwähnt worden. Einige seitdem am Ende Mai's angestellte Versuche, bei denen grössere Luftvolumen angewandt wurden, haben das Resultat vollkommen bestätigt.

Man kann die Volumsänderung der Luft durch die Wärme auf zwei wesentlich verschiedene Weisen untersuchen, nämlich durch Erhitzung kalter Luft und directer Messung der Volumsvergrößerung, und durch Abkühlung erwärmter Luft und Bestimmung der Volumsverminderung. Ich habe die letztere Art, als bei weitem die sicherere gewählt, und die Versuche folgendermaßen angestellt.

Zum Behälter für die Luft habe ich bei der Mehrzahl der Versuche Glaskugeln angewandt, wie *ab* (Fig 1 Taf. II), die mit einer Thermometerröhre *bc* versehen waren und etwa 150 bis 120 Grammen Quecksilber faßten. Nachdem die Spitze der Röhre, durch Kork, in den mit Chlorcalcium gefüllten Cylinder *ED* gesteckt worden, wurde die Luft getrocknet, theils so, daß ich die Kugel mittelst einer Weingeistlampe stark erhitze

und dann erkalten liefs, und dieses wenigstens 50 bis 60 Mal wiederholte, theils so, dafs ich das Ende *E* des Cylinders mittelst einer bleiernen Röhre mit der Luftpumpe verband, und die Luft eben so 50 bis 60 Mal abwechselnd auspumpte und hineinliefs. Ich habe bei diesen Trocknungsweisen keinen Unterschied bemerkt, sondern die eine eben so zuverlässig wie die andere gefunden. Das Chlorcalcium war aus einem von Schönebeck, bei Magdeburg, bezogenen, wasserhaltigen, krystallisirten Chlorcalcium bereitet, indem das Wasser verdampft, die Masse in glühenden Flufs versetzt, dann auf eine kalte Metallplatte ausgegossen, und nun, nach dem fast augenblicklich eintretenden Erstarren, zerschlagen und noch glühend heifs in Flaschen mit eingeschliflenen Stöpseln gebracht wurde.

Nachdem die Kugel dergestalt ausgetrocknet war, wurde sie, noch immer in Verbindung mit dem Cylinder *ED*, der im Kork bei *E* ein kleines Loch zum Austreten der Luft hatte, mittelst des aus zwei Stücken zusammengesetzten Korks *mn* in den Siedapparat *AB*, dessen oberer Theil, wie ich es in der Abhandlung über die Construction des Thermometers (Annal. Bd. XXXX Heft 1 und 4) beschrieben habe, aus zwei concentrischen Cylindern besteht, eingeführt, so dafs die Kugel und der grösste Theil der Röhre in dem Dampfe zu stehen kam. Erst nachdem das Wasser etwa drei Viertelstunden oder eine ganze Stunde gesiedet hatte, wurde der Cylinder *ED* fortgenommen, und das Sieden noch ungefähr 10 Minuten fortgesetzt. Dann wurde der Barometerstand aufgezeichnet und die Spitze während des vollen Siedens zugeblasen.

Hierauf wurde die Kugel gewägt, wobei ich mich, so wie bei allen Lasten, die nicht viel über 200 Grm. betragen, einer vom Lieutenant Mechanikus Littmann in Stockholm verfertigten Wage bediente, welche mit

ziemlicher Sicherheit ein Zehntel eines Milligramms verbürgt.

Nun wurde die Kugel in den Arm *CD* des festen Gestells *AB* (Fig. 2 Taf. II) festgeschraubt, nachdem zuvor die Röhre durch das Loch *b* der metallenen Schale *abc* gesteckt worden. Dann wurde der Arm *CD* so weit herabgelassen, daß die Röhrenspitze tief in dem Quecksilber der Wanne *EFGH* zu stehen kam. Endlich wurde die Spitze abgebrochen, und, damit alles erforderliche Quecksilber einträte, die Kugel in dieser Stellung mehre Stunden, fast immer über Nacht, stehen gelassen, wiewohl ich mich überzeugt hatte, daß hiezu selbst bei den feinsten der von mir angewandten Röhrenkaliber, nicht mehr als höchstens eine Viertelstunde erforderlich war.

Jetzt wurde Schnee auf die metallene Schale *abc* gelegt und die Kugel auf allen Seiten damit umgeben. Das beim Schmelzen gebildete Wasser konnte durch das Röhrchen *ef* abfließen. So wie der Schnee zu schmelzen begann, wurde sorgsam neuer hinzugefügt, so daß etwa zwei Stunden lang, und einige Male noch länger, die Temperatur der Kugel unverändert auf 0° gehalten wurde. Nachdem ich dadurch sicher war, daß alles Quecksilber, welches bei 0° durch den Luftdruck hineingepreßt werden konnte, wirklich hineingekommen war, so verschloß ich die feine Spitze der Röhre mittelst eines sehr weichen Gemisches von Wachs und Terpenthin, das in einem eisernen Löffelchen zubereitet war. In demselben Augenblick wurde der Barometerstand aufgezeichnet, um den stattfindenden Luftdruck zu erfahren, dann der Schnee behutsam weggenommen, und zur Messung des Höhenunterschiedes zwischen dem Quecksilberniveau in der Kugel und in der Röhre geschritten.

Hiezu gebrauchte ich einen vom hiesigen Universitäts-Mechanikus Backman verfertigten Meßapparat *KML*.

der im Ganzen auf demselben Princip beruht wie der zur Messung der Quecksilberhöhe in Fortin's Barometern. Durch die Schraube *NP* wird nämlich die den senkrechten Pfeiler dicht umschließende Hülse *Im* auf- und niedergeschoben, und dadurch auch die damit in Verbindung stehenden Theile, der cylindrische Ring *gn* und die Schraubenstange *KS*. Der zuvor genau horizontal gestellte Ring *gn* wurde um die Kugel herabgelassen, bis sein unterer Rand mit der Berührungs-Ebene der Quecksilberfläche in der Kugel zusammenfiel, und die Schraubenstange *KS* wurde so lange gedreht, bis ihre Spitze *S* die Quecksilberfläche in der Wanne genau berührte. Klar ist, daß der Höhen-Unterschied zwischen dem unteren Rand *n* des Ringes und der Spitze *S* gleich war dem Höhen-Unterschiede der beiden Quecksilberflächen. Nachdem die Einstellung so scharf wie möglich gemacht worden, wurde der Mefsapparat fortgenommen, und die Kugel, deren Röhrenspitze, wie vorhin erwähnt, mit dem Wachsgemisch verschlossen war, aus der Wanne gehoben. Der Höhen-Unterschied zwischen *n* und *S* wurde hierauf durch zwei senkrecht gegen einander gestellte graduirte Lineale genau gemessen, und die Kugel mit dem eingeprefsten Quecksilber gewägt, nachdem das Stückchen Wachs abgetrennt war.

Als dies geschehen war, wurde die Röhre am Ende so gebogen, daß sie in ein Töpfchen mit Quecksilber getaucht werden konnte, die Kugel damit gefüllt und durch das sorgfältigste Auskochen von aller Luft befreit. Nach dem Erkalten wurde sie in Schnee gestellt und dann bei 0° gänzlich mit Quecksilber gefüllt; wenn nichts mehr davon hineinging, was man leicht sah, da die Quecksilbersäule in der äußersten Spitze sitzen blieb, wurde ein reines leeres Töpfchen zur Aufnahme des ausfließenden Quecksilbers darunter gesetzt, die Kugel herausgenommen und in den Siedapparat gebracht. Die zwischen 0° und der nach dem Barometerstand bestimmten Sied-

hitze ausgeflossene Quecksilbermenge wurde gewägt, und diese, hinzugefügt zu dem Gewicht des in der Kugel zurückgebliebenen Quecksilbers, gab demnach das Gewicht des die Kugel bei 0° füllenden Quecksilbers. Aus diesen beiden Gewichten und der wahren Ausdehnung des Quecksilbers läßt sich die wahre Ausdehnung des Glases berechnen.

Nach dieser kurzen Beschreibung des experimentellen Verfahrens gehe ich zur Auseinandersetzung der Rechnung über, wobei ich zuvörderst die Sache allgemein nehme, und voraussetze, daß die in der Kugel eingeschlossene Luft nicht bis auf 0° abgekühlt worden sey (obwohl dies bei meinen genaueren Versuchen immer der Fall war), sondern nur zu einer beliebigen Temperatur über 0° , weil ich drei Versuche, die ich auch anführen werde, auf diese Weise, und zwar anfangs angestellt habe.

Es sey nun das Volum der Kugel bei 0° , und somit auch des dieselbe bei 0° ausfüllenden Quecksilbers $= V$; die nach dem Barometerstand bestimmte Temperatur des Wasserdampfs beim Zublasen der Spitze $= T$; der dabei beobachtete Barometerstand $= H'$; die wahre Ausdehnung der trocknen Luft für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers $= \alpha$; die des Glases $= \delta$; und das Gewicht der Volumeinheit der trocknen Luft bei 0° und 76 Centimeter Druck $= a$. Dann ist das Gewicht der in der Kugel beim Zublasen der Spitze enthaltenen Luft:

$$q = a \cdot V \cdot \frac{H'}{76,0} \cdot \frac{1 + \delta T}{1 + \alpha T}.$$

Ist ferner die Temperatur der Luft nach der Abkühlung, da die Spitze abgebrochen ward, $= t$, der Barometerstand beim Verkleben der Spitze mit dem Wachsgemisch $= H''$, der Höhen-Unterschied des Quecksilbers in der Kugel und in der Wanne $= h$, und das Volum der abgekühlten Luft $= v$, so leuchtet ein, daß das

Gewicht dieser Luft, da ihre Masse noch dieselbe ist, auch seyn wird:

$$q = \alpha v \cdot \frac{H'' - h}{76,0} \cdot \frac{1 + \delta t}{1 + \alpha t}.$$

Durch Gleichsetzung dieser beiden Werthe von q bekommt man:

$$\frac{1 + \alpha T}{1 + \alpha t} = \frac{V}{v} \cdot \frac{H'}{H'' - h} \cdot \frac{1 + \delta T}{1 + \delta t} \dots \dots (1)$$

und folglich, wenn Kürze halber

$$n = \frac{V}{v} \cdot \frac{H'}{H'' - h} \cdot \frac{1 + \delta T}{1 + \delta t} \dots \dots (2)$$

gesetzt wird, die Ausdehnung der trocknen Luft für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers:

$$\alpha = \frac{n - 1}{T - nt} \dots \dots \dots (3)$$

Im Fall die Kugel mit Schnee umgeben worden, also $t = 0$ war, wird ganz einfach:

$$n = \frac{V}{v} \cdot \frac{H'}{H'' - h} (1 + \delta T) \dots \dots (4)$$

und;

$$\alpha = \frac{n - 1}{T} \dots \dots \dots (5)$$

Hiebei muß noch erwähnt werden, wie die Gröfsen $\frac{V}{v}$ und δ bestimmt wurden, weil die anderen Gröfsen geradezu durch die Beobachtung gegeben sind. Wie das Verhältnifs $\frac{V}{v}$ berechnet wurde, wenn t nicht $= 0$ war, werde ich weiterhin zeigen. War dagegen $t = 0$, wie wirklich bei allen Versuchen, mit Ausnahme von drei, war ferner das Gewicht des die Kugel bei 0° füllenden Quecksilbers $= P$, und das Gewicht desjenigen, welches, als die Röhrenspitze in der Wanne stand und die in der Kugel enthaltene Luft bis 0° erkaltet war, eingepreßt wurde, $= p$, so ist offenbar:

$$\frac{V}{v} = \frac{P}{P-p}.$$

Hierdurch wird also:

$$n = \frac{P}{P-p} \cdot \frac{H'}{H''-h} \cdot (1 + \delta T) \dots \dots (6)$$

Noch ist übrig δ zu finden. Ist das Gewicht des zwischen 0° und der Siedhitze T' ausgeflossenen Quecksilbers $= \omega'$, so wird das Gewicht des zwischen 0° und 100° ausgeflossenen:

$$\omega = \frac{100}{T'} \cdot \omega'.$$

Ist ferner Δ = der wahren Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0° und 100° , und $\delta' = 100 \delta$, so wird das Volum des Quecksilbers bei $100^\circ = V(1 + \Delta)$ und das Volum der Kugel $= V(1 + \delta')$, folglich das Volum des ausgeflossenen Quecksilbers $= V(\Delta - \delta')$. Wiegt nun die Volumeinheit vom Quecksilber bei $0^\circ = b$, und bei $100^\circ = b'$, ist also $P = b V = b' V(1 + \Delta)$, so erhält man:

$$\begin{aligned} b' &= \frac{b}{1 + \Delta} \\ \omega &= b' V(\Delta - \delta') \\ &= P \cdot \frac{\Delta - \delta'}{1 + \Delta}, \end{aligned}$$

wodurch endlich die wahre Ausdehnung des Glases zwischen 0° und 100° , oder:

$$\delta' = \Delta - \frac{\omega}{P} (1 + \Delta) \dots \dots (7) \dots 1)$$

1) Diese Formel weicht wesentlich ab von der, welche Dulong und Petit zur Berechnung der Ausdehnung des Glases benutzt haben, und welche man in mehreren neueren Lehrbüchern der Physik wiederholt findet. Diese Physiker haben nämlich nach der Formel

$$\delta' = \Delta - \frac{\omega}{P - \omega}$$

gerechnet, oder $\Delta - \delta' = \frac{\omega}{P - \omega}$ angenommen, da doch wirklich,

Die wahre Ausdehnung des Quecksilbers oder Δ muß hiebei als bekannt vorausgesetzt werden, und dies kann auch mit aller Zuverlässigkeit geschehen, da sie

wie es die Gleichung (7) zeigt: $\Delta - \delta' = \frac{\omega}{p - \omega} (1 + \delta')$. Der Unterschied zwischen diesen beiden Werthen ist zwar bei 100° nicht bedeutend, wird aber bei 200° und 300° doch merkbar. Die Ausdehnung des von ihnen gebrachten Glases zwischen 0° und 100° soll eigentlich $\frac{1}{392,6}$ seyn, statt $\frac{1}{387}$. Dieser Fehler ist offenbar entsprungen aus einer Verwechslung der scheinbaren Ausdehnung (*dilatation apparente*) mit dem Ausdehnungs-Unterschiede.

Man ersieht dieses sogleich, wenn man in der Abhandlung (*Journ. de l'Ecole Polytechnique, Cah. XVIII*), die, p. 201, in der ganz richtigen Formel: $t = 6480 \cdot \frac{p}{p - p}$ vorkommende Zahl 6480 auch in der, p. 215, angeführten Tafel No. 3, unter der Ueberschrift: »*Dilatation apparente du mercure dans le verre,*« wiederfindet, dabei aber die wahre Ausdehnung des Glases für jeden Grad des hunderttheiligen Thermometers $= \frac{1}{3358} - \frac{1}{2156}$ angegeben sieht, was doch fehlerhaft ist.

Der Ausdehnungs-Unterschied ist allerdings $\Delta - \delta'$; allein die scheinbare Ausdehnung ist unstreitig $= \frac{\Delta - \delta'}{1 + \delta'}$, so wie auch richtig ist, daß $\frac{\Delta - \delta'}{1 + \delta'} = \frac{\omega}{p - \omega}$. Nimmt man z. B. ein Quecksilberthermometer, bei welchem das Volum der Kugel und der Röhre bis zum Nullpunkt bei $0^\circ = U$, und es seyen der innere Halbmesser der Röhre $= r$, die Länge der bei einer (für Kugel und Röhre gemeinschaftlichen) Temperatur t über 0° hinausragenden Quecksilbersäule $= n\lambda$, wenn man sich dieselbe mittelst einer auf der Röhre gemachten Theilung, an der jeder Theil bei $0^\circ = \lambda$ sey, abgelesen denkt; ferner die wahre Ausdehnung des Quecksilbers $= \Delta^{(t)}$ und die des Glases $= \delta^{(t)}$, so wie endlich π das Verhältniß zwischen Umfang und Durchmesser beim Kreise, so ist:

$$U(1 + \Delta^{(t)}) = (U + \pi r^2 n \lambda) (1 + \delta^{(t)}),$$

woraus die Anzahl der Thermometergrade:

$$n = \frac{U}{\pi r^2 \lambda} \cdot \frac{\Delta^{(t)} - \delta^{(t)}}{1 + \delta^{(t)}}.$$

durch Dulong's und Petit's meisterhafte Untersuchung ganz unabhängig von der Ausdehnung des Glases bestimmt

Bezeichnen, wie vorhin, Δ und δ' die Ausdehnungen bei 100° , so ist eben so:

$$100^\circ = \frac{U}{\pi r^3 \lambda} \cdot \frac{\Delta - \delta'}{1 + \delta'},$$

d. h.:

$$n : 100 = \frac{\Delta^{(t)} - \delta^{(t)}}{1 + \delta^{(t)}} : \frac{\Delta - \delta'}{1 + \delta'}.$$

Hieraus folgt also klar, daß die scheinbare Ausdehnung durch $\frac{\Delta^{(t)} - \delta^{(t)}}{1 + \delta^{(t)}}$ ausgedrückt wird.

Man kann sich dieses noch auf folgende Art verdeutlichen. Es sey U das Volum des Quecksilbers bei 0° , ausgemessen durch ein kleines Gefäß, dessen Volum bei $0^\circ = u$, und es sey:

$$\frac{U}{u} = m.$$

Bei der höheren Temperatur t ist das Volum des Quecksilbers $= U(1 + \Delta^{(t)})$ und das des Gefäßes $= u(1 + \delta^{(t)})$. Sey nun:

$$\frac{U(1 + \Delta^{(t)})}{u(1 + \delta^{(t)})} = m'.$$

So ist offenbar $m' - m$ die scheinbare Ausdehnung, und man hat:

$$m' - m = \frac{U}{u} \cdot \frac{\Delta^{(t)} - \delta^{(t)}}{1 + \delta^{(t)}}.$$

Man findet leicht, wie auch die Verfasser a. a. O. p. 214 sagen, daß die zweite Spalte der Tafel No. 3 aus der Tafel No. 1 p. 200, welche den Vergleich der Thermometer enthält, berechnet ist. Die dadurch erhaltene Spalte giebt aber die scheinbare Ausdehnung, und nicht den Ausdehnungs-Unterschied, wie es doch seyn sollte, da die Zahlen in der dritten Spalte der Tafel No. 3 Unterschiede sind zwischen den Zahlen der zweiten Spalte Tafel No. 2 und denen der zweiten Spalte Tafel No. 3.

Crichton hat vor längerer Zeit (*Philosoph. Magaz.* 1824, T. VII p. 243) eine Bemerkung gegen die Rechnungsweise von Dulong und Petit gemacht; allein dieselbe beruht offenbar auf einer ganz unrichtigen Schlußfolge, weshalb er auch zwischen 0° und 100° die Ausdehnung des Glases aus den Versuchen dieser

Physiker $= \frac{1}{433,3}$ statt $\frac{1}{387}$ findet.

worden ist. Nach dieser Untersuchung ist $\Delta = 0,0180180$, wodurch also:

$$\Delta - \delta' = 1,018018 \cdot \frac{\omega}{p}$$

oder:

$$\delta' = 0,18018 - 1,018018 \frac{\omega}{p}.$$

Um Weitläufigkeit zu vermeiden, will ich hier erst die durch die vorletzte Formel berechneten Ausdehnungs-Unterschiede für das Quecksilber und das von mir angewandte Glas, welches *Kaliglas* von der Fabrik in *Reymyra* war, zusammenstellen, und dabei nicht nur die Resultate anführen, welche die bei den Versuchen über die Ausdehnung der Luft angewandten Kugeln gaben, sondern auch die, welche ich bei meinen Versuchen über die Schmelzpunkte leichtflüssiger Metalle erhalten habe, damit daraus deutlich hervorgehe, daß dieselbe Glassorte, obgleich zu verschiedenen Zeiten und also in verschiedenen Schmelzungen fabricirt, doch genau dieselbe Ausdehnung besitzt. Die Resultate, welche bei den letztgenannten Versuchen gewonnen wurden, sind mit Buchstaben, die dagegen, welche zu den hier in Frage stehenden Versuchen gehören, mit denselben Nummern wie diese bezeichnet.

No.	$\Delta - \delta'$	No.	$\Delta - \delta'$	No.	$\Delta - \delta'$	No.	$\Delta - \delta'$
<i>a</i>	0,015732	<i>g</i>	0,015720	<i>n</i>	0,015732	7	0,015713
<i>b</i>	0,015744	<i>h</i>	0,015761	<i>o</i>	0,015706	9	0,015697
<i>c</i>	0,015754	<i>i</i>	0,015730	<i>p</i>	0,015731	10	0,015751
<i>d</i>	0,015744	<i>k</i>	0,015711	1	0,015741	11	0,015744
<i>e</i>	0,015723	<i>l</i>	0,015737	2	0,015753	15	0,015726
<i>f</i>	0,015735	<i>m</i>	0,015720	3	0,015762	16	0,015736

Mittel aus allen 24 Beobachtungen $= 0,015733$.

Der Unterschied zwischen der wahren Ausdehnung des Quecksilbers und des Kaliglasses ist folglich:

$$\Delta - \delta' = 0,015733,$$

woraus man die *wahre Ausdehnung des Kaliglasses von Reymyra* zwischen 0° und 100° :

$$\delta' = 0,002285$$

erhält. Dulong und Petit fanden für das von ihnen gebrauchte Glas $\delta' = 0,002546$. Sie sagen, daß sie Glasarten von verschiedenen Fabriken untersucht, und bei allen dieselbe Ausdehnung gefunden haben; wahrscheinlich sind aber alle diese Sorten lauter Natronglas gewesen. Bemerkenswerth ist der Unterschied zwischen der Ausdehnung des Natron- und des Kaliglasses, weil die des ersteren etwa um $\frac{1}{4}$ größer als die des letzteren. Etwas Aehnliches war auch gewissermaßen zu vermuthen, weil dieses viel schwieriger schmelzbar ist als jenes. Das Kaliglas erleidet übrigens eine weit regelmäßigere Ausdehnung bei Temperaturen über 100° als das Natronglas, wie es aus meiner bald erscheinenden Arbeit über die Schmelztemperaturen der Metalle und ihrer Legirungen hervorgehen wird, und deshalb ist es zu gewissen wissenschaftlichen Untersuchungen geeigneter als das letztere.

Ich werde jetzt die Versuche selbst über die Ausdehnung der trocknen Luft anführen. Anfangs machte ich drei Versuche, ohne die Luft bis 0° abzukühlen, wobei ich mich der in Fig. 3 Taf. II abgebildeten Vorrichtung bediente, um die Temperatur der Luftmasse im Augenblicke des Verschließens der Spitze mittelst Wachs so genau wie möglich beobachten zu können. Wenn die Kugel ganz offen in der Luft gestanden hätte, so würde die Temperatur der eingeschlossenen Luftmasse sich augenblicklich durch die Gegenwart des Beobachters geändert haben; deshalb liefs ich die Röhre der Kugel durch eine äußerst genau eben geschliffene Kupferscheibe *EF* gehen, und setzte auf diese rund um die Kugel einen an dem unteren Rand *DC* auch eben geschliffenen, an beiden Enden offenen Glaszylinder *ABDC*, welcher mittelst der dünnsten Lage von Kautschuck was-

serdicht schloß. Ich goß hierauf Wasser in den Cylinder, welches seine Temperatur der eingeschlossenen Luft mittheilen mußte. Nachdem die Temperatur etwa constant war, wurde sie beobachtet, die Spitze verklebt, das Wasser mit einem Heber abgelassen, der Cylinder *ABCD* gelinde fortgenommen, und der Höhenunterschied zwischen dem Quecksilber in der Kugel und in der Wanne gemessen.

Die Beobachtungen bei diesen Versuchen sind in folgender Tafel enthalten, worin $P^{(0)}$ das Gewicht des Quecksilbers, welches die Kugel bei t^0 füllte bedeutet, und übrigens, wie in allen folgenden Tafeln, die Gewichte in Grammen und die Höhen in Centimetern ausgedrückt sind:

No. der Kugeln.	Gewicht des bei t^0 die Kugel füllenden Quecksilbers, oder: $P^{(0)}$.	Gewicht des Quecksilbers, welches das Volum der bis t^0 abgekühlten Luft füllen würde, oder: $P^{(t)} - p$.	Barometerstand beim Zublasen der Spitze, reducirt auf 0^0 , oder: H' .	Barometerstand beim Verkleben der Spitze mit Wachs, oder: H'' .	Höhenunterschied in der Kugel und in der Wanne, oder: h .	Temperatur der abgekühlten Luft, oder: t .	Temperatur der erhitzten Luft, oder: T .	Ausdehnung d. trockn. Luft von 0^0 b. 100^0 , oder: $100 a$.
	Grm.	Grm.	Centm.	Centm.	Centm.			
1	198,0946	159,6872	76,354	76,742	4,42	+10°,8	100°,13	0,3633
2	181,2203	146,6143	77,950	78,316	4,27	+12°,8	100° 72	0,3617
3	163,2202	134,8853	77,892	77,197	4,60	+13°,6	100° 70	0,3623
Mittel								= 0,3624

Um das Verhältniß $\frac{V}{v}$ bei diesen Versuchen zu berechnen, muß bemerkt werden, daß dieses Verhältniß nicht dasselbe wie das der Gewichte zweier Quecksilbermassen seyn kann, wenn nicht diese Massen eine und dieselbe, gleichviel welche Temperatur besitzen. Das eingeschlossene Quecksilber war aber von der Temperatur t , also muß das die ganze Kugel füllende Quecksilbergewicht auch auf t reducirt werden. Diese Wer-

the von $P^{(0)}$ sind leicht aus P und ω' zu bestimmen, wie sich aus folgender Tafel ergibt:

No. der Kugeln.	Gewicht des Quecksilbers, welches die Kugel bei 0° füllt, oder: P .	Temperatur des Dampfs, oder: T' .	Hierbei ausfließende Quecksilbermenge, oder: ω' .
1	198 ^s ,4259	100 ^o ,14	3 ^s ,0725
2	181 ,5800	100 ,61	2 ,8270
3	163 ,5646	100 ,43	2 ,5434

Da z. B. bei No. 1 zwischen 0° und $100^\circ,14$ ein Gewicht von 3^s,0725 ausgeflossen war, so würde zwischen 0° und $+10^\circ,8$ ein Gewicht = 0^s,3313 ausgeflossen seyn, wodurch also $P^{(0)} = 198^s,4259 - 0^s,3313 = 198^s,0946. Auf diese Art sind auch die beiden anderen Werthe von $P^{(0)}$ bestimmt.$

Nach diesen drei Versuchen würde die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und $100^\circ,0$, statt 0,375, nur 0,3623 seyn. Allein ich konnte nicht mit diesen Versuchen zufrieden seyn, weil:

- 1) die Temperatur des die Kugel im Glascylinder umgebenden Wassers nie ganz constant blieb, sondern sich stetig ein wenig änderte, wodurch nicht nur ein Unterschied in der Temperatur der Luftmasse entstehen, sondern auch die Quecksilbermasse nie genau in der erforderlichen Quantität hinein- oder herauskommen mußte, und
- 2) weil der Temperaturunterschied nur etwa 90° , statt 100° , betrug.

Dieser Umstand war wohl weniger bedeutend; allein ersterer veranlaßte mich, die Versuche so abzuändern, daß die Kugel mit Schnee umgeben, und somit eine beliebige Zeit hindurch unverändert auf die Temperatur 0° gehalten werden konnte. Ich würde vorstehende drei Versuche nicht angeführt haben, wenn sie nicht in sofern, als sie darthun, daß die Ausdehnung

nicht 0,375 seyn kann, doch eine Beilage sind zu den folgenden, die bei weitem mehr Vertrauen verdienen, wie es auch ihre gegenseitige Uebereinstimmung zeigt.

Bei den folgenden neun Versuchen wurde die Luft immer bis 0° auf die oben beschriebene Art abgekühlt, wodurch nicht nur eine viel gröfsere Genauigkeit, sondern auch, da $t=0$ ist, die Berechnung viel einfacher wird. Die Tafel enthält die beobachteten Werthe:

N. o. d. Kug.	P .	$P-p$.	H' .	H'' .	h .	T .	100 a .
	Grm.	Grm.	Cntm.	Cutm.	Ctm.		
4	166,6891	133,1409	76,528	74,277	3,93	100°,20	0,3643
5	173,4432	131,7215	76,362	77,584	3,81	100°,13	0,3654
6	183,4963	143,2124	75,702	75,965	4,69	99°,89	0,3614
7	154,2360	120,6356	77,230	75,910	3,50	100°,45	0,3650
8	174,6862	134,9876	77,985	77,748	3,81	100°,73	0,3653
9	187,4650	144,9009	76,444	76,474	3,81	100°,16	0,3636 ⁹
10	198,8099	172,7273	76,442	76,271	11,70	100°,16	0,3651
11	184,4872	146,6123	75,811	75,342	5,25	99°,93	0,3643
12	191,1037	178,9558	75,779	76,105	16,65	99°,92	0,3645

Das *Mittel* aus diesen Versuchen wird also $=0,3646$, woraus wenigstens mehr als wahrscheinlich ist, *dafs die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100° nur 0,364 bis 0,365 beträgt.*

Diese Versuche, obgleich nicht zahlreich, bieten doch eine bedeutende Variation in den das Resultat bestimmenden Elementen dar, weil:

1) der Luftdruck sich während der Versuche von

1) Diesen Versuch machte Prof. Sefström, der sich am Ende Februar ein Paar Tage in Upsala aufhielt, und sich sehr für den Gegenstand interessirte.

2) Bei diesem Versuche kam ein kleines Quecksilberkügelchen beim Wegbrennen des Waxes fort, wodurch das Resultat ein wenig zu gering ausfiel.

- 74,277 bis 77,985 Centimeter, also um nicht weniger als 3,7 Centimeter verändert hatte;
- 2) die Temperatur, bis zu welcher die Luft erhitzt worden ist, von $99^{\circ},89$ bis $100^{\circ},73$, also nur $0^{\circ},84$ variirte, und
 - 3) der Höhenunterschied zwischen dem Quecksilber in der Kugel und der Wanne von 3,50 bis 16,65 Centimeter, also im Verhältniß von etwa 1 zu 5 verändert worden ist.

Diese Variationen sind fast die größten, die man bei dieser Art von Versuchen erreichen kann, und da die einzelnen Resultate nicht viel von einander abweichen, muß der Werth 0,3646 als dem wahren sehr nahe liegend angesehen werden.

Man könnte indess glauben, es sey ein constanter Fehler in diesen Versuchen vorhanden, der das Resultat derselben von dem Dalton-Gay-Lussac'schen so sehr verschieden mache. Die zwei Umstände, auf welche man hiebei am natürlichsten Verdacht werfen könnte, scheinen die Capillardepression und die Friction in der Röhre zu seyn.

Was die erste oder die *Capillardepression* betrifft, so ist sie in den von mir gebrauchten Kugeln, wo die, die Quecksilberoberfläche berührende Chorde etwa $\frac{2}{3}$ eines Zolles betrug, so äußerst gering, daß sie nicht meßbar ist. Und die Capillarwirkung an der in die Quecksilberwanne eintauchenden feinen Rohrspitze ist überdies nicht nur nach Theorie, sondern auch nach Erfahrung absolut $=0$, so daß hieraus ein constanter Fehler nicht entstehen kann.

Eine *Reibung in der Röhre*, wodurch nicht so viel Quecksilber hätte heraufkommen können, als heraufkommen sollte, wäre am meisten zu befürchten gewesen; allein da die Röhrenlängen mit Fleiß in dem Verhältniß von 3,50 zu 16,65 abgeändert worden sind, ohne daß die Resultate auf irgend eine hiermit in Verbindung stehende

Art sich verändert haben, so scheint die Reibung von keinem merkbarern Einflufs zu seyn. Ich habe mich auch mehrmals überzeugt, dafs beim Heben und Senken der Röhrenspitzen in der Quecksilberwanne das Quecksilber mit Leichtigkeit heraus- und hineinflofs, obwohl die Röhren, die den Kugeln angelöthet waren, sehr enge Caliber hatten. Ich selbst wenigstens kann also von dieser Seite kein Mißtrauen in das Resultat setzen.

Endlich würde man vielleicht glauben, dafs die Temperatur, bis zu welcher die Kugel im Siedapparate erhitzt worden ist, in der Wirklichkeit nicht so hoch gewesen sey als sie nach dem Barometerstand sich ergab. Allein durch eine große Anzahl früher von mir publicirter Versuche über die Temperatur des Dampfs (diese Annal. Bd. XXXIV S. 265 und 266, Bd. XXXX S. 54 und 55) ist streng bewiesen, dafs in dem von mir gebrauchten Siedapparate mit doppelten Cylindern die Temperatur des Dampfs genau dem Barometerstand entspricht. Außerdem habe ich noch die Versuche 7, 10 und 12 so angestellt, dafs die Kugel in dem siedenden Wasser selbst, welches in einem andern, besonders für diesen Zweck construirten Siedapparat von Eisenblech enthalten war, zu stehen kam, und nur die Röhre, zum Theil im Dampfe war. Die Resultate sind, wie es die Tabelle zeigt, doch gleich mit den übrigen ausgefallen.

Die allgemeine Zuverlässigkeit des Resultates kann, wenn man zugiebt, dafs kein constanter Fehler durch die experimentelle Vorrichtung selbst eingeführt worden, leicht nach der Formel:

$$1 + \alpha T = \frac{P}{P-p} \cdot \frac{H'}{H''-h} \cdot (1 + \delta T).$$

beurtheilt werden. Der Factor $\frac{P}{P-p}$, worin die Gewichte P und p mit der größten Schärfe gegeben sind, kann als mathematisch genau bestimmt angesehen werden; dasselbe gilt fast auch von dem Factor $1 + \delta T$ weil

weil δ durch die oben angeführte große Menge von Beobachtungen erhalten worden ist, und überdies, was δ an Genauigkeit fehlen mag, durch die Kleinheit des Werthes von δT compensirt wird. Der Werth von α wird also abhängig von der größeren oder geringeren Sicherheit, mit der der Factor $\frac{H'}{H''-h}$ berechnet werden kann. Die

Barometerstände H' , H'' sind an einem guten Barometer von Bunten abgelesen, das ajustirt worden, aber dennoch möglicherweise etwas fehlerhaft ist; da dieser mögliche Fehler indess derselbe ist bei H' und H'' , und

in dem Factor $\frac{H'}{H''-h}$ sowohl in den Zähler als in den Nenner eingeht, so wird sein Einfluss von keiner Bedeutung. Alles hängt also am Ende hauptsächlich von der Genauigkeit ab; mit welcher h beobachtet ward.

Setzt man der Kürze wegen $\frac{P}{P-p}(1+\delta T)=B$, so daß:

$$1+\alpha T=B \cdot \frac{H'}{H''-h},$$

so bekommt man durch Differentiation:

$$T d\alpha = \frac{1+\alpha T}{H''-h} \cdot dh.$$

Also wenn $T=100^\circ$, $1+\alpha T=1,365$, und im Mittel $H''-h=720$ Millimeter:

$$\begin{aligned} 100 d\alpha &= \frac{1,365}{720} \cdot dh. \\ &= 0,001896 \cdot dh. \end{aligned}$$

Nimmt man den Fehler in der Messung des Höhenunterschiedes h zu $\frac{1}{10}$ Millimeter an, so wird:

$$100 d\alpha = 0,0001896,$$

und folglich eine Unsicherheit von etwa zwei Einheiten in der vierten Decimalstelle in diesem Falle unvermeidlich. Der oben beschriebene Meßapparat, dessen ich mich bediente, gab keine größere Genauigkeit als höch-

stens $\frac{1}{10}$ Millimeter; und hieraus läßt sich leicht erklären, daß in den einzelnen Resultaten ein Unterschied von 0,0004 und selbst ein etwas größerer entstehe. Damit die vierte Decimalstelle sicher werde, müßte der Mefsapparat wenigsten für $\frac{1}{18,9}$ oder $\frac{1}{20}$ Millimeter vollkommen bürgen können. Einen solchen habe ich auch jetzt bestellt, und gedenke damit eine neue Reihe von Versuchen zu unternehmen.

Man sieht hieraus auch, daß, wenn man argwöhnte, es sey ein Fehler in der Messung von h die Ursache des bedeutenden Unterschiedes zwischen dem Dalton-Gay-Lussac'schen Resultate und dem meinigen, dieser Fehler nicht weniger als über 5 Millimeter oder über $1\frac{3}{4}$ Decimallinen betragen müßte — was doch keine Möglichkeit ist.

Die vorhergehenden Versuche sind alle die, welche ich mir die Freiheit nahm, dem Baron Berzelius im März mitzutheilen.

Seitdem habe ich am Ende Mai's noch zwei Versuche mit großen Cylindern von etwa $\frac{3}{4}$ Decimalzoll Durchmesser und etwa 8 Decimalzoll Länge gemacht. Diese Versuche sind nicht so zuverlässig wie die vorigen, weil das Quecksilber, nachdem die Cylinder gefüllt waren, wegen der Enge der Röhre, nicht ausgekocht werden konnte, wodurch also einige Luftblasen in der Quecksilbermasse eingeschlossen blieben, und dieses war besonders, und sehr sichtbar, der Fall mit dem Cylinder No. 2 oder No. 14 der Versuche. Um Weitläufigkeit zu vermeiden führe ich nicht an, wie der specielle hierzu angewandte Siedapparat und die übrige Vorrichtung für die Abkühlung bis 0° eingerichtet waren. Das Quecksilber mußte bei diesen Experimenten auf einer größeren Wage gewogen werden, so daß auch hieraus, da die Milligramme nur ungefähr geschätzt werden konnten,

kein Gewinn an Genauigkeit erwuchs. Die Beobachtungen waren folgende:

No. der Versuche	P .	$P-p$.	H' .	H'' .	h .	T .	100 α .
	Grm.	Grm.	Cntm.	Cntm.	Ctm.		
13	1158,902	946,516	76,773	76,789	7,80	100°,28	0,3646
14	1196,992	991,695	76,313	75,470	7,92	100°,12	0,3662
	Mittel						=0,3654

Bei dem ersten dieser zwei Versuche mit den Cylindern hatte Hr. Prof. Svanberg, unser berühmte Astronom und Geometer, die Gefälligkeit gegenwärtig zu seyn, und überzeuete sich, durch genaue Betrachtung der ganzen Vorrichtung, so wie durch Berechnung der Beobachtung, von der Richtigkeit des Resultates.

Der erste Cylinder wurde so ziemlich genau ohne Luftblasen gefüllt; allein dies wollte mit dem zweiten Cylinder nicht gelingen, weshalb, da der Werth von P hierdurch offenbar ein *wenig zu klein* ausfiel, das Resultat von diesem Cylinder auch ein wenig zu groß werden mußte. Man sieht die Gründe hierzu sogleich aus

dem in die Formel eingehenden Factor $\frac{P}{P-p}$. Berücksichtigt man dieses, so muß das Resultat dieser beiden Cylinder mit dem vorigen für so übereinstimmend angesehen werden, daß sie sich gegenseitig bestätigen.

Ich will hier noch zwei anderer Versuche erwähnen, die ich über die Ausdehnung der Luft gemacht habe, *ohne diese vorher mittelst Chlorcalcium zu trocknen*, wobei ich mich jedoch mittelst eines Mikroskops überzeuete, daß keine sichtbaren Wassertropfen in den Kugeln vorhanden waren. Diese Versuche wurden natürlicherweise nur deshalb angestellt, um zu sehen, wohin

die Vernachlässigung des genauen Austrocknens der Luft führen könnte. Folgende Tafel enthält die hiebei erhaltenen Beobachtungen:

No. der Kugeln.	P .	$P-p$.	H' .	H'' .	h .	T .	100 α für nicht trockne Luft.
	Grm.	Grm.	Cntm.	Cntm.	Ctm.		
15	166,4746	128,0336	75,166	75,049	4,21	99°,69	0,3840
16	139,2725	106,1218	75,964	75,201	4,325	99°,99	0,3902

Der Unterschied von 0,0062 zwischen diesen beiden Resultaten zeigt schon den bedeutenden Einfluß der Feuchtigkeit, und die große Abweichung beider von dem Resultate der vorbergehenden Versuche zeigt es noch auffallender. Die Werthe, welche diese beiden Experimente geben, sind ungefähr auch die, welche die Physiker, die sich vor Gay-Lussac und Dalton mit der Luftausdehnung beschäftigten, erhielten, und sie beweisen, was man freilich schon vorher wufste, daß die älteren Physiker die Luft bei weitem nicht vollständig getrocknet hatten.

Mit derselben Kugel No. 16 wiederholte ich nochmals den Versuch, *nachdem ich die Luft vorher wieder genau getrocknet hatte*, und bekam dann nachstehende Beobachtungen:

No. der Kugeln.	P .	$P-p$.	H' .	H'' .	h .	T .	100 α .
	Grm.	Grm.	Cntm.	Cntm.	Ctm.		
16	139,2725	107,8192	76,440	76,185	3,725	100°,16	0,3652

Woraus man sieht, daß dasselbe Resultat oder etwa 0,365 für die Ausdehnung der trocknen Luft wieder zum Vorschein kam.

Aus der Gesammtheit aller dieser Untersuchungen kann ich nicht anders schliessen, als *dass die Ausdehnung der trocknen Luft, und ohne Zweifel auch aller anderen trocknen Gase, zwischen 0° und 100° nicht 0,375 von der Volumeinheit bei 0°, sondern nur 0,364 bis 0,365 ist.* Den grölsten Einfluss wird dieser veränderte Werth der Ausdehnung offenbar auf die Thermometrie haben. Während eine Luftausdehnung von 2.0,375 oder 0,75 von der Volumeinheit bei 0°, als eine Temperatur von 200 Graden und eine Luftausdehnung von 3.0,375 oder 1,125 als eine Temperatur von 300 Graden u. s. w. vorstellend angesehen wurde, wird, wenn das von mir erhaltene Resultat richtig ist, eine *beobachtete Ausdehnung* von 0,75 in Wahrheit einer Temperatur von $100 \cdot \frac{0,75}{0,3646} = 205^{\circ},70$, und eine *beobachtete Ausdehnung* von 1,125 in Wahrheit einer Temperatur von $100 \cdot \frac{1,125}{0,3646} = 308^{\circ},56$ u. s. w. entsprechen. Den anderweitigen Einfluss dieses Resultats auf die Mehrzahl der Wärmeerscheinungen kann ich hier nicht auseinandersetzen, sondern muss es mir für ein anderes Mal vorbehalten.

IV. Ueber die Oxydation der Metalle in der atmosphärischen Luft;

von P. A. von Bonsdorff.

Professor der Chemie an der K. Universität in Helsingfors.

Die Wirkung und der Einfluss der atmosphärischen Luft, sowohl auf den lebenden Organismus, als auch auf die Elemente der unorganischen Natur und deren wechselseitige Verbindungen, sind ohne Zweifel von gröfser Wichtigkeit und Bedeutung. Die Veränderungen und die phy-

aischen Revolutionen, welche in derselben vor sich gehen, sind tief eingreifend in das Daseyn und die Lebensäußerungen des Menschen so wie auch die lebenden Thiere, und wirken gleich kräftig auf das Fortkommen und Gedeihen der Gewächse. Dieses ist eine schon längst eingesehene und anerkannte Thatsache; daß aber dieselbe Erdatmosphäre, zufolge der an und für sich geringen Veränderungen, welche sie in physischer und chemischer Hinsicht erleiden kann, so merkbar und auf so verschiedene Weise auf die Gegenstände der unorganischen Natur einwirke, ist etwas, worauf man bis jetzt nur geringe oder wenigstens nicht hinlängliche Aufmerksamkeit gerichtet hat. Dem zufolge hat man auch beim Erklären einer Menge, durch die Wirkung der atmosphärischen Luft entstehender Phänomene sich darauf beschränkt, sie einzig und allein von der unmittelbaren Einwirkung der Luft herzuleiten; und man ist daher zu keiner klaren Idee darüber gelangt, ob entweder die atmosphärische Luft an und für sich, d. h. eigentlich das Sauerstoffgas, oder das in der Luft aufgelöste Wassergas, oder beide gemeinschaftlich, oder vielleicht auch die Kohlensäure, oder andere bis jetzt unbemerkte Ursachen diejenigen Wirkungen hervorbringen, welche man beobachtet hat. Zu den Phänomenen dieser Art gehört ohne Zweifel die Oxydation der Metalle, so wie dieselbe in der Luft, oder unter Mitwirkung der Luft, bei verschiedenen Umständen und Gelegenheiten eintritt und fortschreitet, ferner die Oxydation der geschwefelten und mit Arsenik verbundenen Metalle, nebst der hierdurch bewirkten Bildung der schwefelsauren oder arseniksauren Salze, das Verwittern verschiedener Salze während der Zersetzung u. s. w., und es wäre gewiß von bedeutendem wissenschaftlichen Interesse, wie auch unfehlbar von nicht geringer technischer Anwendung, wenn man alle diese verschiedenen Prozesse in Hinsicht ihrer Bedingungen und Ursachen ausmitteln würde.

Der Zweck vorliegender Abhandlung ist, einen Beitrag zu geben zur Ermittlung der Oxydation der Metalle, so wie dieselbe unter Mitwirkung der atmosphärischen Luft, durch die wesentlichen und unveränderlichen, wie auch mehr zufälligen und veränderlichen Bestandtheile derselben, entsteht.

In Betracht der Untersuchung über die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die Metalle, versteht sich, nicht anders als bei gewöhnlichen Temperaturgraden, stellen sich folgende hauptsächliche Umstände oder Momente unserer Aufmerksamkeit dar, unter welchem wir diese Körper betrachten müssen.

- 1) Eine atmosphärische Luft, enthaltend blofs die wesentlichen Bestandtheile, Sauerstoffgas und Stickstoffgas; dabei aber vollkommen frei von Wassergas, wie auch von Kohlensäuregas.
- 2) Dieselbe atmosphärische Luft, gesättigt mit ihrem vollen Gehalte Wasser, als Gas, aber frei von kohlensaurem Gas.
- 3) Eine ähnliche Atmosphäre, gesättigt mit Wassergas, bei gleichzeitiger Einwirkung von kohlensaurem Gas.
- 4) Eine atmosphärische Luft, in Berührung mit Wasser in flüssigem Zustande, aber geschützt vor aller Einwirkung der Kohlensäure.
- 5) Die nämliche Luft, in Berührung mit Wasser, in flüssigem Zustande unter gleichzeitiger Mitwirkung des Kohlensäuregehaltes.

Beobachtungen, die mit mehreren Metallen unter den oben aufgestellten Umständen angestellt worden, haben zu manchen, sowohl allgemeinen, als besonderen Resultaten geführt, von welchem Folgendes über die unter Moment 1 angestellten Versuche im Allgemeinen angeführt werden mag; dann werde ich das Verhalten jedes dieser Metalle für sich unter den vier übrigen Verhältnissen betrachten.

In einer vollkommen trocknen und von Kohlensäure freien Atmosphäre oxydirt sich kein Metall. Auch Kalium und Natrium bleiben in derselben ohne Oxydation. Werden diese Metalle in eine mit Schwefelsäure getrocknete atmosphärische Luft gebracht, so halten sie sich, so lange man will, ohne sich zu oxydiren. Das Kalium läuft zwar gewöhnlich in kurzer Zeit unbedeutend an, aller Wahrscheinlichkeit nach eine Folge davon, daß der Versuch nicht mit solcher Genauigkeit gemacht werden kann, daß die Wirkung des Wassers völlig ausgeschlossen bliebe, aber das Metall erhält sich alsdann unverändert. Noch entschiedener ist diese Thatsache auf folgende Art erwiesen worden. Stickstoffgas (durch Verbrennung von Phosphor in atmosphärischer Luft, unter einer Glasglocke über Quecksilber erhalten) ward durch eine Röhre, welche Chlorcalcium und einige Stücken von kaustischem Kali enthielt, hineingeleitet in einen aus einer Barometerröhre geblasenen Apparat, der mit zwei Kugeln in einiger Entfernung von einander versehen, und an welchem der eine Hals zu einer feinen Röhre ausgezogen war. Kalium befand sich in der einen Kugel, und nachdem alle atmosphärische Luft vom Stickstoffgas vertrieben war, ward das Kalium zum Schmelzen erwärmt, worauf durch eine schnelle Bewegung des Apparats ein Theil von dem geschmolzenen Kalium in die andere Kugel und zum Theil auch in die Röhre geworfen ward, und auf solche Weise eine spiegelnde blanke Oberfläche erhielt. Das feinere Ende des Apparats, welches beim Erwärmen zugestopft war, ward nach vollkommener Erkältung mit einer tubulirten Flasche in Verbindung gebracht, aus der die atmosphärische Luft durch concentrirte Schwefelsäure und darnach durch eine Röhre, gefüllt mit Stücken von geschmolzenem kaustischen Kali, passirte, und auf diese Art von Wasser und Kohlensäure befreit, durch eine Handpumpe in den Apparat langsam eingebracht, worauf dieser sich selbst über-

lassen blieb, einerseits geschützt vor der äußeren Feuchtigkeit der äußeren Luft und der Kohlensäure, wie oben erwähnt worden, und andererseits durch die Röhre, welche Chlorkalium und Kali enthielt. Das Resultat dieses Versuchs war, daß das Kalium, besonders diejenigen Theile, welche sich nach der Mitte zu befanden, und folglich auch durch die Wirkung der auf beiden Seiten befindlichen Stücke geschützt waren, sich unverändert mit metallischem Glanz erhielten ¹⁾.

Schon früher ist von einigen Chemikern in Hinsicht der am allgemeinsten vorkommenden Metalle angeführt worden, daß keine Oxydation in einer von Wassergas befreiten atmosphärischen Luft vor sich gehe; aber ob dieses Verhalten auf experimentellem Wege im Allgemeinen erwiesen, weiß ich nicht, auch scheinen die meisten Chemiker auf diese Angabe keine Rücksicht genommen zu haben; weshalb sie auch davon nichts in den Lehrbüchern erwähnt haben. Man überzeugt sich jedoch von dieser Wahrheit, wenn Stücke der am leichtesten oxydirbaren unter den gedachten Metallen, so wie Arsenik, Blei, Zink, Eisen u. s. w., unter eine Glocke gebracht werden, worin die Luft mit Schwefelsäure vom Wassergase befreit erhalten wird. Die bequemste Vorrichtung ist die, daß die Schwefelsäure in eine Schale mit flachem ebenen Boden, auf einer ebenen, am liebsten geschliffenen Platte von z. B. Glas oder Metall ru-

- 1) Thénard sagt in seinem *Traité*, daß Kalium im trockenen Sauerstoffgase und in trockener atmosphärischer Luft sich oxydire, und führt als Beweis; dafür an, daß, wenn Kalium, zusammengepreßt zwischen zwei Messingscheiben, in das trockne Gas über Quecksilber eingebracht wird, es sich schnell auf der Oberfläche oxydire. Aber aller Wahrscheinlichkeit nach kann das Kalium auf diese Art nicht vor Feuchtigkeit geschützt werden, da das Quecksilber gewöhnlich, nebst atmosphärischer Luft, auch Wassergas enthalten muß, im Fall nicht jene vorher durch Kochen entfernt worden ist. Mit trockenem Sauerstoffgas ist jedoch von mir kein Versuch angestellt worden.

hend, gegossen wird. In diese Schale stellt man gewöhnliche kleine Weingläser mit Uhrgläsern bedeckt, auf welche man die Metallstücke legt. Das Ganze wird mit einer Glasglocke bedeckt, deren untere Kante mit Talg bestrichen ist, um die äußere Luft vollkommen abzuhalten. Die erwähnten Metalle erhalten sich auf solche Art ohne den geringsten Anlauf, so lange man will.

Um Versuche unter den im zweiten Momente gegebenen Bedingungen anzustellen, ward eine mit einem Tubulus versehene Glasglocke in eine Schale mit flachem und ebenen Boden gestellt, welche Wasser zu einer Höhe von einem oder zwei Zoll enthält; auf den Boden der Schale waren mehrere Weingläser mit darüber gelegten Uhrgläsern, auf dieselbe Weise wie bei den so eben beschriebenen Versuchen hingestellt, und es konnten also zu gleicher Zeit Beobachtungen über verschiedene, auf erwähnte Uhrgläser gelegte Metalle angestellt werden. Wenn der Tubulus mit einem Pfropfen verschlossen gehalten, oder, was auch vollkommen hinreicht, mit einer kleinen Glasglocke bedeckt wird, muß natürlicherweise die Luft in der Glocke sehr schnell eine mit Wassergas vollkommen gesättigte Atmosphäre bilden. Diesen Apparat habe ich der Kürze halber *Wasserglocke* genannt.

Es sind auch Versuche so angestellt worden, daß die Glocke einen Augenblick mit ihrer inneren Seite über die Oeffnung eines Gefäßes mit kochendem Wasser gehalten ward, worauf sie, vom Wasserdampfe beschlagen, über die auf eine Fläche hingestellten Gläser gebracht ward. Doch habe ich gefunden, daß die Luft hier, als eingesperrt, bald einen üblen Geruch annimmt, und daher ist eine Wasserglocke, worin die Luft sich frisch erhält, die beste Vorrichtung.

Um die im dritten Momente genannten Bedingungen zuwege zu bringen, ward eine auf eben beschriebene Weise von Wasserdampf beschlagene Glasglocke

gebraucht, worin, nachdem dieselbe auf die Gläser gestellt war, eine geringe Portion Kohlensäure durch einen Tubulus eingegossen ward; oder es wurde auch kohlensaures Gas aus einer Entwicklungsflasche durch eine Röhre unter die Wasserglocke geleitet.

Um Versuche nach dem vierten Moment anzustellen, wurde eine cylinderförmige, bis ungefähr $\frac{3}{4}$ ihrer Höhe mit Wasser gefüllte, Flasche angewandt, in deren Mündung ein gut schließender Pfropf und durch denselben eine in der Form eines S gebogene und mit einer Kugel in der Biegung versehene Röhre von ungefähr $\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser eingefügt war. In die Kugel und in den oberen Theil der Röhre waren Stücke von geschmolzenem Kalibydration und darauf von kaustischem Kalk eingebracht, so daß die Luft freien Zutritt hatte, während die Kohlensäure vom Kali und Kalk zurückgehalten wurde.

Im Betracht der Versuche nach dem fünften Momente bediente ich mich eines sehr einfachen Apparates, bestehend aus einem flachen Gefäße mit Wasser, offen für die Einwirkung der Luft, worin das Metall eingelegt und leicht bedeckt wurde.

Wir wollen jetzt die verschiedenen Metalle betrachten, und uns hauptsächlich mit Arsenik, Wismuth, Blei, Zink und Eisen näher beschäftigen.

A r s e n i k.

Dieses Metall erhält sich, wie schon gesagt worden, in trockner Luft, ohne die geringste Veränderung mit einer vollkommen spiegelnden Oberfläche, aber, in die Wasserglocke gebracht, läuft das Metall in wenigen Stunden mit einer dunkeln Broncefärbung an, und binnen einem oder zwei Tagen ist die Oberfläche mit einer schwarzen Haut von Suboxyd bedeckt. Durch Anwendung einer gelinden Wärme zeigt sich die Absorption vom Sauerstoff noch deutlicher, und die einfachste Art, um schnell das Suboxyd zu erhalten, ist, daß man das

Arsenikpulver, welches durch's Zerstoßen in einem matt geschliffenen Glasmörser hinlänglich fein erhalten wird, auf ein flaches Geschirr, z. B. ein Uhrglas, ausstreut, und es unter der Wasserglocke einer Temperatur von 30° bis 40° aussetzt. Noch besser ist es, den Mörser mit dem Pulver unter die Wasserglocke zu stellen, mit oder ohne Anwendung von Wärme, wobei nach einiger Zeit das Reiben wieder eingestellt werden kann, um desto sicherer allen Theilen Gelegenheit zu geben Sauerstoff aufzunehmen. Da aber durch ein Sinken der Temperatur, welches leicht eintreten kann, ein Theil vom Wassergas sich in flüssiger Gestalt auf das Pulver niederschlagen kann, so kann auf diese Weise eine Portion arsenichte Säure mit dem Suboxyd zugleich entstehen, auf die Art, wie gleich unten näher dargelegt werden soll. Um daher ein von arsenichter Säure befreites Suboxyd zu erhalten, ist es am besten, dieses sich bei einer niedrigen und möglichst gleichmäßigen Temperatur bilden zu lassen. Die Zunahme an Gewicht, welche das Arsenikmetall auf solche Weise gewinnt, beträgt, nach einem von mir angestellten quantitativen Versuche, nahe 11 Theile Sauerstoff auf 100 Theile Metall, dem zufolge die Sauerstoffquantität in den drei Oxydationsgraden des Arsens sich wie 1,3 und 5 verhalten würde. Berzelius hat bemerkt ¹⁾, dafs, sowohl nach seiner eigenen Erfahrung, die er jedoch blofs ein einziges Mal gemacht habe, als auch nach der Angabe anderer Verfasser, das Arsenik die Eigenschaft habe, in der Luft nach und nach in ein schwarzes Pulver (von Suboxyd) zu zerfallen, und dafs, bei dem eben genannten einzigen Falle, nachdem das Metall einige Monate dem Zutritt der Luft ausgesetzt war, es eine Zunahme an Gewicht von 8 Procent erhalten habe, dafs aber bei nachher angestellten Versuchen es nicht gelungen sey, auf sol-

1) *Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie*, V, p. 468.

che Weise das Arsenik zu oxydiren, sondern dafs im Gegentheil abgewogene, in verschiedenen Operationen bereitete Proben von Arsenik, drei Jahre verwahrt worden, ohne Zunahme an Gewicht und ohne Veränderung des Metalls. Diese Beobachtungen stimmen nicht mit meiner Erfahrung überein. Was das erstgenannte Phänomen betrifft, so kann ich nicht anders denken, als dafs ein, bei der Sublimation zufälligerweise eingemischter, fremdartiger Körper das schnelle Zerfallen zu einem Pulver von Suboxyd verursacht habe; denn bei denjenigen Versuchen, die ich mit Arsenik (reducirt aus arsenichter Säure, sowohl in Form von kleinen, dünnen Krystallkrusten, als in Form von dicken, stänglichen, krystallinischen Massen) angestellt habe, ist auch in einer mit Wassergas gesättigten Luft blofs eine starke oberflächliche Suboxydation entstanden, aber nicht das mindeste Zerfallen hat sich gezeigt, wenn auch das Metall mehrere Monate derselben Luft ausgesetzt gewesen. Was hingegen das spätere Verhalten, oder die Erhaltung des Arsenikmetalls in der Luft ohne Veränderung und ohne Zunahme an Gewicht, angeht, mag Folgendes angeführt werden können.

Im Allgemeinen und ohne Ausnahme suboxydirt sich ein unlängst sublimirtes Arsenikmetall mit blanker Oberfläche sehr schnell in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Luft; in einer weniger feuchten aber scheint die Bildung des Suboxyds von der Beschaffenheit der Oberfläche des Metalls abzuhängen. So z. B. fand ich, dafs ein Stück unlängst sublimirten Arsens, welches der freien Luft, bei einem Hygrometerstande, wo kohlessaures Kali sich trocken erhielt, ausgesetzt war, auf der einen Seite, wo es nämlich beim Sublimiren gegen das Geschirr eine glatte Oberfläche erhalten hatte, mehrere Wochen lang seine Farbe und den metallischen Glanz unverändert beibehielt, auf der anderen Seite hingegen; wo die Ober-

fläche von den zusammengruppirten kleinen Krystallen uneben war, innerhalb weniger Tage mit einem vollkommen schwarzen Suboxyd bedeckt erschien.

Gleichfalls nehmen, bei einem in größeren Massen sublimirten Arsenik, die auswendig gebildeten Krystallfacetten, wie auch durch Feilung gebildete Flächen, sehr schnell Sauerstoff zur Bildung des Suboxyds auf. Dagegen auf der Oberfläche der stänglichen Bruchstücke keine merkliche Veränderung entsteht. Dieses gilt auch größtentheils von Metallstücken, die der Wasserglocke ausgesetzt sind, wenn sie vorher einige Zeit in einem bedeckten Gefäße aufbewahrt worden sind. Eine solche Indifferenz gegen die Einwirkung des Sauerstoffs auf Metallflächen von einer gewissen Beschaffenheit, wie auch auf ganze Stücken, nach Berzelius's Bemerkung, scheint mir auf folgende Art erklärt werden zu können: Nimmt man an, daß das reine Metall nach der Sublimation in eine trockne Atmosphäre kommt, wie z. B. gewöhnlich in einer erwärmten Winterluft der Fall ist, so findet keine Oxydation auf der Oberfläche statt; da aber eine Menge anderer flüchtiger Körper in der Atmosphäre gegenwärtig seyn können, welches immer in bewohnten Zimmern der Fall ist, und in noch größerem Maasse in einem Laboratorium stattfinden muß, wo z. B. Schwefeldünste, Exhalationen von organischen Körpern u. s. w. vorkommen, so ist es höchst wahrscheinlich, daß diese Körper eine Vereinigung eingehen, oder wenigstens irgend eine Einwirkung auf die Oberfläche der Metallstücke ausüben, so daß, wenn in der Folge auch eine feuchte Atmosphäre entsteht, die elektrochemische Intensität des Metalls geschwächt ist, und keine Oxydation erfolgt. Gleichfalls können auch die flüchtigen Körper, zufolge der Porosität, in die Zwischenräume des krystallinischen Metalls eindringen und daselbst jene Einwirkung verursachen. — Wie übrigens unbedeutende Ursachen die Bildung so schwacher Vereinigungen, als

die Suboxyde sind, verhindern können, findet man auch, was eigentlich erst später angeführt werden sollte, bei dem Verhalten des Bleies, welches, während es mit blanker metallischer Oberfläche sich schnell suboxydirt, diese Eigenschaft verliert, wenn das Metall blofs mit einem leinenen Tuche abgewischt wird.

Wenn Arsenikmetall, unter Einwirkung der atmosphärischen Luft, mit Wasser in flüssiger Gestalt in Berührung gesetzt wird, so bildet sich arsenichte Säure, welche vom Wasser aufgelöst wird. Pulver von Arsenik, welches auf Wasser gestreut wird, verwandelt sich solchergestalt in arsenichte Säure; noch besser ist es, grobes Pulver oder kleine Stücken Arsenik mit Wasser so zu übergießen, dafs die Metallstücken um ein Weniges höher stehen als das Wasser, wobei man die Schale mit einem Teller bedeckt, um die Verdunstung des Wassers zu verhindern. Arsenichte Säure bildet sich auf diese Art in grofser Menge im Wasser aufgelöst, und krystallisirt endlich nach Verdunstung des Wassers. Stellt man Stücke von Arsenik, mit Wasser übergossen, auf einem Uhrglase unter die Wasserglocke und überläfst sie dann sich selbst, so krystallisirt nach Verlauf einiger Monate arsenichte Säure in der Form kleiner Octaëder auf der Oberfläche der Metallstücke.

Dafs die Kohlensäure der Luft keine Wirkung auf die Oxydation des Arsens ausübe, ist deutlich, weshalb ich auch keine Versuche nach dem vierten Momente mit diesem Metalle angestellt habe.

Dafs endlich Arsenik in von Luft befreitem Wasser nicht oxydirt wird, ist vorher bekannt, und schon von Bergman bemerkt worden, welcher deshalb metallisches Arsenik in luftfreiem Wasser aufzubewahren vorschrieb. Auch von mir angestellte Versuche stimmen hiemit überein.

W i s m u t h.

Das Wismuth erhält sich unverändert nicht bloß in trockner, sondern auch in einer mit Feuchtigkeit gesättigten atmosphärischen Luft. In die Wasserglocke gebracht und daselbst, wenn gleich noch so lange, verwahrt, behält das Metall seinen Glanz unvermindert. Die Angabe, daß Wismuth, der Luft ausgesetzt, ein Suboxyd geben soll, ist also nicht richtig. Dagegen ist dieses Metall besonders empfindlich für Schwefelwasserstoffgas und vielleicht auch für andere flüchtige Körper, weshalb es, offen in einem Laboratorium verwahrt, leicht mit einer dunkeln Farbe anläuft.

Wismuth zeigt, in Berührung mit Wasser in flüssiger Gestalt, bei Einwirkung der Luft, mehrere bemerkenswerthe Phänomene. — Legt man frisch zerschlagene Stücke Wismuth, bei Zutritt der Luft, aber geschützt vor der Kohlensäure, auf oben beschriebene Art, in destillirtes Wasser, so bildet sich bei der ersten Einwirkung des lufthaltigen Wassers Wismuthoxydhydrat, welches in Form weißer, leicht beweglicher Flocken sich ansetzt. Später aber hört diese Hydratbildung auf, und ein hochgelbes Oxyd beginnt, in Form von äußerst feinen Krystallen, sich auf die Oberfläche des Metalls anzusetzen. Beide werden sparsam und langsam gebildet, besonders das letztere, welches Monate und auch wohl längere Zeit braucht, und nur mit Mühe kann man eine Portion davon sammeln, die zu einer näheren Untersuchung hinlänglich wäre. Hat aber die Kohlensäure der Luft auch Zugang, so bilden sich hier und da an gewissen Punkten Krystallisationen von einem weißen, schuppigen Stoff, enthaltend Kohlensäure und Wasser, und aller Wahrscheinlichkeit nach die Vereinigung eines Hydrats und Carbonats von Wismuthoxyd. Während dieses vor sich geht, beginnt die übrige Oberfläche mit einer braunrothen Farbe anzulaufen, welche nach Verlauf mehrerer Monate in Veilchenblau und schönes Himmelblau

blau übergeht. Dieses Anlaufen mit verschiedenen Farben entsteht auch, und sicherer, in lufthaltigem Wasser, welches in einem verschlossenen Gefäße verwahrt wird, und nach weiterem Verlauf einiger Monate oder sogar Jahre, geht die blaue Farbe endlich in eine dunkel braungraue über. Wenn diese Stücke vom Wasser aufgenommen werden, findet man das Metall mit einem matten Stoffe bedeckt, welcher eine angefangene Krystallisation anzudeuten scheint. Ohne Zweifel bildet sich hier ein Suboxyd von Wismuth, und ich mache bei dieser Gelegenheit vorläufig auf die verschiedenen Farbenveränderungen aufmerksam, ein Phänomen, auf welches ich weiter unten zurückkommen werde.

B l e i.

Während dieses Metall sich in trockner Luft vollkommen unverändert erhält, erleidet es in feuchter Luft eine sehr deutliche, wiewohl schwache Oxydation, verliert seinen metallischen Glanz und nimmt eine rein graue matte Oberfläche an ¹⁾. In einer mit Wassergas gesättigten Atmosphäre, geht diese Oxydation in wenigen Tagen vor sich, das Metall aber läuft zuvor mit mehreren Farben an. Legt man ein mit einem Messer rein geschnittenes oder geschabtes Stück Blei unter die Wasserglocke, so entsteht ein successiver Anlauf von allen Farben des Regenbogens. Innerhalb weniger Stunden hat die Oberfläche eine gelblichbraune Farbe angenommen, welche bald in eine hübsch blaue übergeht; die grüne rothe und violette Farbe zeigen sich ebenfalls, doch weniger herrschend, und endlich wird die ganze Oberfläche mit einem matten grauen Häutchen bedeckt. Wendet man eine gelinde Wärme an, so geschieht die Oxydation schneller, gleichwie es sich mit dem Arsenik ver-

1) Alle die oben beschriebenen Phänomene entstehen eben sowohl mit gewöhnlichem im Handel vorkommenden Blei, als mit dem chemisch reinen Metall.

hält, und das Blei wird in einem oder ein Paar Tagen vollkommen mit diesem grauen Häutchen bedeckt. Ohne allen Zweifel wird hier, wie man auch früher angenommen hat, ein Suboxyd gebildet; die größte Schwierigkeit ist aber, auf diese Art eine zur Untersuchung hinlängliche Quantität davon zu erhalten.

Feilspäne in die Wasserglocke gelegt, erhalten wohl eine merkliche Zunahme an Gewicht; wiewohl aber die Feilspäne noch äußerst fein sind, kann doch die Oxydation nur auf der Oberfläche vor sich gehen. Ein angestellter Versuch scheint jedoch anzuzeigen, daß man durch Einwirkung einer feuchten Luft dieses Suboxyd in bemerkbarer Quantität hervorbringen könne. Wenn nämlich ein Amalgam von chemisch reinem Blei in eine gläserne Flasche gebracht wird, worin eine kleine Quantität Wassergas sich befindet, und die Flasche fleißig umgeschüttelt wird, während daß die Luft bisweilen von Neuem Zutritt bekommt, so bildet sich ein schwärzlich-graues Pulver, welches sich gleich von dem Amalgam scheidet, und wahrscheinlich jenes Suboxyd ist. Doch habe ich bis jetzt keine Gelegenheit gehabt, dieses Product näher zu untersuchen.

Das Verhalten des Bleis zu Wasser in flüssiger Form, ist in mehrerer Hinsicht besonders merkwürdig, sowohl bei Einwirkung der Kohlensäure als auch bei Ausschluss derselben. Schon früher sind von mehreren Chemikern Untersuchungen über die wechselseitigen Einwirkungen dieses Metalls und des Wassers angestellt worden, und es giebt kaum einen anderen so speciellen Stoff, worüber eben so viel abgehandelt worden wäre. Folgendes soll zeigen, daß bei der wechselseitigen Einwirkung des Bleis und des Wassers noch vieles wahrzunehmen war.

Legt man frisch geschnittene Stücke von metallischem Blei in reines destillirtes Wasser, so bildet sich augenblicklich ein Wölkchen von Bleioxydhydrat, welches zu Boden fällt, und dabei in nicht unbedeutender

Menge vom Wasser aufgelöst wird ¹⁾). Da aber die Kohlensäure der Luft eine äußerst empfindliche Verwandtschaft, bei Gegenwart des Wassers, zum Bleioxyd ausübt, so bildet sich sogleich eine Vereinigung von Kohlensäure, Wasser und Bleioxyd (ein Hydrocarbonat) in der Form weißer, schuppiger Krystalle. Um daher das Verhalten des Bleis zum Wasser und zur reinen kohlensäurefreien Luft zu studiren, wird der in Hinsicht des vierten Moments beschriebene Apparat angewandt. Wenn man dann frisch gefeilte Bleispäne auf die Oberfläche des Wassers in der Flasche streut, und die Mündung mit dem, für die Ausschließung der Kohlensäure bereiteten Pfropfen verschließt, so bildet sich Bleioxydhydrat in hinlänglicher Menge; ein Theil wird vom Wasser aufgelöst, ein anderer fällt sich in Form weißer Flocken.

Bei dieser Bildung des Hydrats ist es höchst wesentlich, daß das Wasser chemisch rein ist. Der kleinste Gehalt von Salzen, Alkalien und Säuren hindert diesen Proceß. Die einzige Ausnahme machen die salpetersauren Salze, welche in größerer Quantität gegenwärtig seyn müssen, um die Bildung des Hydrats zu verhindern.

Dem zufolge kann metallisches Blei als das empfindlichste Reagens, um die Reinheit des Wassers zu untersuchen, angewandt werden. Wenn frisch gefeilte Blei-

1) Ich habe in einem andern Aufsatz, welcher in den *Annalen der Pharmacie* bald erscheinen soll, die Löslichkeit des Bleioxyds im Wasser abgehandelt. Im Vorübergehen mag hier bemerkt werden, daß das Bleioxyd, sey es, daß es als Hydrat auf eben beschriebene Art gebildet ist, oder durch Zersetzung vermittelst Wärme von salpetersaurem Bleioxyd gewonnen ist, sich in etwa 7000 Th. Wasser löst, daß diese Auflösung alkalisch reagirt, und ein so empfindliches Reagens für die Kohlensäure ist, daß sie, der gewöhnlichen atmosphärischen Luft ausgesetzt, im Augenblicke getrübt wird, und ein Hydrocarbonat von Bleioxyd fallen läßt. Siehe auch *Pharmaceutisches Centralblatt* für 1836, No. 33.

späne auf reines Wasser in einem Weinglase gestreut werden, so entsteht innerhalb einer oder spätestens zwei Minuten ein Wölkchen von Oxydhydrat, ist das Wasser aber unrein, so entsteht gar keine Trübung ¹⁾. Merkwürdig ist es, daß das oben beschriebene Bleioxydhydrat sich am besten bildet, wenn das Wasser ruhig auf Blei in Pulverform oder ganzen Stücken einwirken kann. Eine schnelle Bewegung kann sogar diese Wirkung gänzlich aufheben, und es bringt dann, statt des Oxydhydrats, bloß eine Bildung von Suboxyd zuwege. Wenn gefeilte Bleispäne schnell in eine beinahe ganz mit Wasser gefüllte Flasche eingeworfen werden, welche im nämlichen Augenblicke schnell mit einem Glaspfropfen verschlossen und gleich darauf eine halbe Stunde ununterbrochen stark geschüttelt wird, so findet sich keine Spur von Bildung des Oxydhydrats, das Wasser ist vollkommen klar und die Bleispäne sind jetzt bloß mit Suboxyd bedeckt.

Dieses an sich wahrhaft eigenthümliche Phänomen könnte vielleicht folgendermaßen einige Erklärung erhalten. Wenn man annimmt, daß bei der Bildung des Oxydhydrats, durch die wechselseitige Einwirkung des lufthaltigen Wassers und des Bleis, irgend eine Aeußerung der Contact-Elektricität, welche eben die Oxydation des Metalls und die Bildung des Hydrats zuwege bringt, stattfindet, und wenn man ferner anerkennt, daß jede, durch den Contact der Körper entstandene Aeußerung der Elektricität, ohne Zweifel einen, wenn auch noch so kurzen Zeitmoment, für den Contact selbst, voraussetzen muß, und daß bei, in dieser Hinsicht, schwach wirkenden Körpern dieser Zeitmoment aller Wahrscheinlichkeit nach größer seyn muß als bei kräftig wirken-

- 1) Die Anwendung des Bleis als Reagens, um die Reinheit des Wassers zu prüfen, habe ich ausführlicher in einem besonderen Aufsatz beschrieben, welcher baldigst in diesen Annalen abgedruckt werden soll.

den, damit eine elektrische Aeußerung entstehen kann, so scheint mir die Ursache des genannten Phänomens darin zu bestehen, daß der Contact durch das Schütteln stets gestört wird, und daher die elektro-chemische Wirkung, welche für die Bildung des Hydrats nöthig ist, nicht entstehen kann.

Ist das Blei entweder auf oben beschriebene Weise oder durch Einwirkung einer feuchten atmosphärischen Luft auf der Oberfläche mit Suboxyd bedeckt, so äußert lufthaltiges Wasser in flüssiger Form, selbst mit Hülfe der Kohlensäure, nachher gar keine Wirkung mehr auf dasselbe. Dieses Verhalten zeigt, daß das Metall, durch jene schwache oberflächliche Oxydation, für die Einwirkung des Sauerstoffs und des Wassers indifferent geworden ist, und bestätigt folglich auch die Vorstellung, daß dieser Oxydationsgrad nur ein Suboxyd sey. Will man demnach metallisches Blei im Wasser vor der Einwirkung des Sauerstoffs, des Wassers und der Kohlensäure schützen, so braucht man es nur in feuchter Luft an der Oberfläche sich suboxydiren zu lassen. Es erhält sich darnach unverändert, wenn auch noch so lange.

Man scheint in Zweifel gezogen zu haben, daß das Bleioxyd sich mit Wasser vereinige ¹⁾. Eine Veranlassung hiezu wird man vielleicht von Houtou-Labillardière's Bemerkung genommen haben, daß Bleioxyd, in kaustischem Natron aufgelöst und der Wirkung der Luft ausgesetzt, Krystalle von wasserfreiem Bleioxyd absetzt. Da aber die Verbindung des Natrons mit der Kohlensäure der Luft die Scheidung des Bleioxyds veranlaßt und das noch rückständige kaustische Natron das Wasser bindet, scheint es leicht erklärlich zu seyn, daß hier kein Hydrat sich bildet.

Ich habe oben bemerkt, daß die Kohlensäure der Luft, bei der Berührung des Wassers mit metallischem

1) Siehe unter andern *Årsberättelse öfver framstegen i Fysik och Kemi, afgifven 1835*, p. 340.

Blei eine Verbindung von Kohlensäure, Wasser und Bleioxyd, ein Hydrocarbonat, hervorbringt. Diese Verbindung setzt sich bald, bei freiem Zutritt der Luft, in der Form einer feinen, weissen, schuppigen Substanz aus der Lösung des Bleioxyds im Wasser ab. Hat aber die Luft einen beschränkten Zutritt, z. B. wenn die Auflösung des Bleioxyds in einer Flasche mit nicht ganz dicht schliessenden Pfropfen aufbewahrt wird, so setzt sich das Hydrocarbonat allmählig in der Form schöner, weisser, seidenglänzender, blättriger Krystalle ab. Aber auch unmittelbar auf dem metallischen Blei bildet sich diese Verbindung. Wenn Bleischeiben, von reiner Oberfläche, mit Wasser übergossen, der Einwirkung der Luft überlassen werden, wird das Blei sehr schnell mit einem weissen Pulver von oft genanntem Product bedeckt, welches nach und nach an Menge zunimmt; am schönsten bildet sich aber diese Verbindung folgendermassen: Man läßt ein Stück Blei, z. B. eine gegossene und eben geschnittene, runde Scheibe unter der Wasserglocke sich mit Suboxyd bedecken, schneidet dann mit einem Werkzeuge von Stahl oder Eisen einen blanken Fleck von dem Diameter einer oder zweier Linien in der Mitte der Scheibe, übergießt dann die Bleischeibe in einem passenden Gefässe mit Wasser, z. B. bis 6 Zoll Höhe und darüber, und läßt das Gefäß in Ruhe. Schon nach 5 bis 6 Stunden findet man, daß die Krystallisation des Hydrocarbonats auf der rein geschnittenen metallischen Fläche begonnen hat; sie nimmt nach und nach zu, und erhebt sich in der Form einer schönen seidenglänzenden Vegetation. Berührt man mit einem spitzigen Körper diese Krystallgruppierung und strent Theile davon auf die übrige suboxydirte Fläche, so beginnen diese Theilchen sogleich auf der indifferenten suboxydirten Oberfläche, um sich so auszudrücken, gleichsam Wurzel zu schlagen, und nehmen, ein jedes auf seinem Punkte, an Umfang zu. Ohne Zweifel bewirkt bei diesem Phänomen

die wenige im Wasser befindliche, von der Luft aufgenommene Kohlensäure die erste Bildung der Krystallisation, wonach ein fortfabrender Strom von Kohlensäure aus der Luft durch das Wasser stattfindet, und auch fortwährend allmählig den Zuwachs der Krystallisation zu Wege bringt.

Ein anderes Phänomen, welches hiebei ebenfalls entsteht, verdient auch im Vorbeigehen der Erwähnung. Nimmt man die Bleischeibe vom Wasser auf und setzt behutsam die Krystallisation ab, so findet man die Oberfläche des Bleis bedeutend angefressen, und ein sehr schöner Metall-Atlas (*moirée*) von reinem metallischen Glanze hat sich gebildet. Es ist mir nicht bekannt, daß die krystallinische Textur des Bleis bis jetzt auf eine oder andere Art dargestellt worden ist.

Schon früher hat man bemerkt, daß eine Verbindung von Bleioxyd, enthaltend Kohlensäure, sich bildet, wenn Wasser und atmosphärische Luft auf metallisches Blei wirken können; es scheint aber, daß man dieses Product mit gewöhnlichem kohlensauren Bleioxyd verwechselt habe. In England ist sogar ein Patent auf eine Fabrikation von Bleiweiß genommen worden, nach welcher die Oxydation und Verbindung des Bleis mit der Kohlensäure einzig und allein durch die Einwirkung der Luft und des Wassers bewirkt werden sollte ¹⁾. Diese Voraussetzung aber und die darauf gegründete Fabrik-Speculation enthalten einen offebaren Irrthum; das auf diese Weise gebildete Product ist nicht gewöhnliches kohlensaures Bleioxyd, sondern das mehrmals genannte Hydrocarbonat, und diesem Präparate fehlt gänzlich, nach den Versuchen, die ich habe anstellen lassen, die bei der Anwendung des Bleiweißes als Farbe nothwendig deckende Eigenschaft ²⁾.

1) Siehe *London Journal of Arts* 1833, p. 21. Wie auch Pharmaceutisches Centralblatt, 1835, No. 5.

2) In dem Jahresbericht für 1836, wo die Resultate dieser Unter-

Um die Zusammensetzung der oftmals erwähnten Verbindung zu bestimmen, ward eine kleine Portion davon in einem kleinen, aus einer Glasröhre verfertigten Apparate abgewogen; der Hals des Apparats wurde ausgezogen, und vermittelst einer Röhre von Kautschuck mit einer kleinen Vorlage und dann mit einer Chlorcalciumröhre in Verbindung gebracht. Der Apparat wurde vorsichtig erhitzt, bis das Wasser ausgetrieben war; das Gewicht des Bleioxyds, wie auch das Wasser in der Vorlage und der Chlorcalciumröhre wurde bestimmt, und der Verlust ward als Kohlensäure berechnet.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

		Sauerstoff.	Berechnetes Resultat.
Bleioxyd	86,51	6,20	87,76
Wasser	3,55	3,16	3,54
Kohlensäure	9,93	7,18	8,70 ¹⁾ .

Thénard und Dumas bemerken in ihren *Traitées de chimie*, dafs Blei, einer feuchten Luft ausgesetzt, mit kohlensaurem Bleioxyd bedeckt werde; doch dieses geschieht in der That nicht. Damit kohlensaures Bleioxyd sich bilde, d. h. damit das Hydrocarbonat entstehe, ist Wasser in flüssiger Gestalt durchaus nothwendig. Ein von mir zu diesem Zwecke angestellter Versuch in einer Glasglocke, wo die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt war und Kohlensäure zu ungefähr 0,01 enthielt, hat gezeigt, dafs auf diese Weise kein kohlensaures Bleioxyd

sich bilden würde, wie aus der nachfolgenden Untersuchung angeführt sind, macht Berzelius die Bemerkung, »dafs das Hydrocarbonat wahrscheinlich durch die Kohlensäure der Luft zu gewöhnlichem kohlensaurem Bleioxyd nach und nach übergehen sollte.« Diefs ist aber durchaus nicht der Fall; auch soll die patentirte Fabrikation nicht zur Ausführung gekommen seyn, wie ich später erfahren habe.

- 2) Ich befürchte, dafs das Atomgewicht des Bleioxyds wohl eine Correction nöthig hat; denn in zwei analytischen Versuchen habe ich auf 100 Th. ganz genau 86,51 Bleioxyd bekommen.

sich bildet, sondern blofs Suboxyd. Die Vorrichtung dazu ist weiter unten unter dem Artikel *Zink* beschrieben.

Aufser dem Suboxyd, Oxydhydrat und Hydrocarbonat bildet sich noch ein viertes Product durch die Einwirkung von Luft und Wasser auf Blei, und dieses ist rothes Superoxyd; doch erfordert die Hervorbringung dieses eine viel längere Zeit. Streut man Späne von metallischem Blei auf die Oberfläche des Wassers, und läßt sie so mehrere Monate, bis zu einem Jahre, bloß mit einem Papiere oder einem unvollkommen schließenden Deckel bedeckt, stehen, so bildet sich auf oben erwähnte Art erstens das Hydrat, dann das Hydrocarbonat und der übrige Theil des Bleis, besonders die gegen die Luft liegenden Flächen, suboxydirt sich. Nach Verlauf mehrerer Monate aber findet man, daß die Oberfläche des Suboxyds stellenweise anfängt eine rothe Farbe anzunehmen, und nach einer längeren Zeit, z. B. nach einem Jahre, sind die auf der Oberfläche des Wassers schwimmenden Congeries der Bleispäne, aufser in Hydrocarbonat, auch zu einem großen Theil in rothes Superoxyd verwandelt. Ein Zufall brachte, daß ich, beschäftigt mit dem eben erwähnten Gegenstande, auch auf einem anderen Wege Gelegenheit hatte, die Bildung des Superoxyds durch die Einwirkung des Wassers und der Luft oder durch die der feuchten Luft, bestätigt zu sehen. Durch Zufall nämlich bekam ich ein Buch in meine Hände, welches ich früher, vor etwas mehr als 20 Jahren mit mehr Aufmerksamkeit benutzt hatte. Ich hatte damals mit einem zugespitzten Bleistücke kleine Aufzeichnungen gemacht, gewisse Stellen an der Kante des Buchs bemerkt u. s. w. ¹⁾, und fand zu meiner Verwunderung, daß alle diese Buchstaben und Zeichen, zur Zeit mit einem Bleistücke geschrieben, nun meistens eine ro-

1) Ich befand mich damals auf dem Lande, und hatte zufälligerweise meinen Bleistift verloren, weshalb das zugespitzte Bleistück an dessen Statt benutzt wurde.

the Farbe angenommen hatten. Es war daher offebar, dafs die Luft, so wie auch wahrscheinlich das von den Poren des Papiers absorbirte Wasser in der Länge der Zeit, die nämliche Wirkung, wie die Luft mit Wasser in flüssiger Form, während einer kürzeren Zeit ausübt, gehabt hatte.

Endlich und zuletzt mögen noch, in Hinsicht auf die Geschichte des Bleis, die Resultate zweier Versuche angeführt werden, welche gezeigt haben: 1) dafs Blei in Glühhitze nicht im Stande ist das Wasser zu zersetzen, wenn es in Gasgestalt über dasselbe geleitet wird, und also das Blei auf diese Art nicht oxydirt werden kann; und 2) dafs Blei im geschmolzenen Zustande, in Berührung mit wasserfreier atmosphärischer Luft, vollkommen zum Oxyd oxydirt wird.

(Schluß nächstens.)

V. *Beitrag zur Berechnung der Gestalten des thesseralen Krystallsystems;*
von Fr. von Kobell.

Die meisten Formen des thesseralen Systems können auf eine sehr einfache Weise aus *einem* gegebenen Kantenwinkel berechnet werden, wenn man, ihren inneren Zustand beachtend, die Formeln anwendet, welche sich mittelst der sphärischen Trigonometrie für die Quadratpyramiden und Rhomboëder ergeben ¹⁾. Die hiebei dienlichen Formeln sind folgende:

1) Vergl. meine Abb. in Kastner's Archiv Bd. XIII Heft 1 und 4 S. 395.

I. Für die Quadratpyramide.

- 1) Gegeben der halbe Randkantenwinkel $=\alpha$, gesucht der Scheitelkantenwinkel $=2\beta$:

$$\cos \beta = \frac{\cos 45^\circ \cdot \sin \alpha}{R}.$$

- 2) Gegeben der halbe Scheitelkantenwinkel $=\beta$, gesucht der Randkantenwinkel $=2\alpha$:

$$\sin \alpha = \frac{R \cdot \cos \beta}{\cos 45^\circ}.$$

- 3) Gegeben die Neigung der Fläche zur Axe $=\alpha$, gesucht den Scheitelkantenwinkel $=2\alpha$:

$$\cos \alpha = \frac{\cos a \cdot \sin 45^\circ}{R}.$$

- 4) Gegeben die Neigung der Scheitelkante, zur Axe $=c$, gesucht der Scheitelkantenwinkel $=2\alpha$:

$$\cot \alpha = \cos c.$$

- 5) Gegeben der halbe Scheitelkantenwinkel $=\alpha$, gesucht die Neigung der Fläche zur Axe $=a$:

$$\cos a = \frac{R \cdot \cos \alpha}{\sin 45^\circ}.$$

- 6) Gegeben der halbe Scheitelkantenwinkel $=\alpha$, gesucht der ebene Winkel am Scheitel $=2b$

$$\cos b = \frac{R \cdot \cos 45^\circ}{\sin \alpha}.$$

II. Für das Rhomboëder.

- 1) Gegeben die Neigung der Fläche zur Axe $=a$, gesucht der Scheitelkantenwinkel $=2\alpha$:

$$\cos \alpha = \frac{\cos a \cdot \sin 60^\circ}{R}.$$

- 2) Gegeben der halbe Scheitelkantenwinkel $=\alpha$, gesucht die Neigung der Fläche zur Axe $=a$:

$$\cos a = \frac{R \cdot \cos \alpha}{\sin 60^\circ}.$$

3) Gegeben der halbe Scheitelkantenwinkel $=\alpha$,
 gesucht der ebene Winkel am Scheitel $=2b$:

$$\cos b = \frac{R \cdot \cos 60^\circ}{\sin \alpha}.$$

Berechnung des Octaëders und Tetraëders.

Da es eine Bedingung für das Octaëder ist, daß seine drei Hauptschnitte Quadrate sind, so ergibt sich der Neigungswinkel einer Kante zur Axe $=45^\circ$, und daraus, nach Formel I. 4), der Kantenwinkel $=109^\circ 28' 16''$. Zwei an einem Eck gegenüberliegende Flächen bilden also einen Winkel von $70^\circ 31' 44''$. Dieses wird der Kantenwinkel des Tetraëders, da bei seiner Bildung immer zwei solche Flächen zum Durchschnitt kommen, und das zugehörige andere Paar verschwindet.

(1) Der Winkel, welchen eine Normale der Octaëderfläche mit der Hauptaxe bildet:

$$=90^\circ - 35^\circ 15' 52'' = 54^\circ 44' 8'';$$

$$\frac{1}{2} (70^\circ 31' 44'').$$

(2) Der Winkel, welchen die Normalen zweier anliegender Flächen des Octaëders im Centrum des Krystalls mit einander bilden $=70^\circ 31' 44''$.

Berechnung des Rhombendodecaëders.

Da die Flächen des Rhombendodecaëders die Kanten des Octaëders gleichwinklich abstumpfen, so haben sie auch dieselbe Lage zur Axe $=45^\circ$, woraus sich, nach I. 3.), der Kantenwinkel $=120^\circ$ ergibt.

Die ebenen Winkel findet man, nach I. 6):

$$2b = 70^\circ 31' 44''.$$

Berechnung der Triakisoctaëder (Pyramidenoctaëder).

Gegeben der Winkel an den längeren Kanten $=z$,
 gesucht der an den kürzeren $=x$.

Man zieht von z den Octaëderwinkel ab und halbiert den Rest, so ist dessen Compl. die Neigung der Flächen

zur trigonalen Axe $=a$; daraus berechnet man, nach II. 1), den Winkel x . Es sey z. B. $z=129^{\circ} 31' 19''$, so ist:
 $z - 109^{\circ} 28' 16'' = 20^{\circ} 3' 3''$, die Hälfte $= 10^{\circ} 1' 31'',5$,
 dessen Complement $= 79^{\circ} 58' 28'',5 = a$,
 und $\log \cos a = \log \cos z + 9.9375306 - 10$
 $x = 2a = 162^{\circ} 30''$.

Ist der Winkel x gegeben, so verfährt man umgekehrt, berechnet die Neigung der Flächen zur trigonalen Axe, nach II. 2), verdoppelt dessen Compl. und addirt den Octaëderwinkel dazu.

Der stumpfe ebene Winkel der Flächen findet sich mit dem Kantenwinkel x aus der Formel II. 3), die spitzen ebenen Winkel sind dessen Supplement und jeder die Hälfte davon.

Berechnung der Tetrakishexaëder (Pyramidenwürfel).

Gegeben der Winkel an den längeren Kanten $=y$, gesucht der an den kürzeren $=x$.

Man zieht von y den Hexaëderwinkel $=90^{\circ}$ ab, halbt den Rest und berechnet (diesen als halben Randkantenwinkel einer Quadratpyramide genommen) nach I. 1) den Winkel x .

Es sey z. B. $y=157^{\circ} 22' 48''$, so ist der in Rechnung zu bringende Winkel $\alpha=33^{\circ} 41' 24''$ und immer:

$$\log \cos \beta = \log \sin \alpha + 9.8494850 - 10$$

$$\beta = 66^{\circ} 54' 24'' ; 2\beta = x = 133^{\circ} 48' 48''.$$

Ist der Winkel x gegeben, so berechnet man, um y zu finden (x als Scheitelkantenwinkel einer Quadratpyramide genommen), nach I. 2), den Randkantenwinkel und addirt dazu 90° .

Der stumpfe ebene Winkel der Flächen findet sich mit x aus der Formel I. 6), die spitzen sind dessen Supplement und jeder die Hälfte davon.

Berechnung der Trapezoëder.

Gegeben der Winkel an den längeren Kanten $=z$, gesucht der an den kürzeren $=y$.

Man berechnet nach I. 5) die Neigung der Fläche zur Hauptaxe $= a$.

Da die trigonale Axe dieser Form, wie am Octaëder, die Hauptaxe unter $54^{\circ} 44' 8''$ schneidet (1), so ist die Neigung der Trapeze zu dieser trigonalen Axe $= 180^{\circ} - (54^{\circ} 44' 8'' + a)$. Aus dem so bestimmten Neigungswinkel wird der Winkel γ nach II. 1) berechnet.

Z. B. $z = 144^{\circ} 54' 11''$, so ist in der Formel

$$\alpha = 72^{\circ} 27' 5'', 5,$$

und da:

$$\cos a = \frac{R \cdot \cos \alpha}{\sin 45^{\circ}}$$

$$a = 64^{\circ} 45' 38''.$$

Die Neigung der Fläche gegen die trigonale Axe ist $180^{\circ} - (54^{\circ} 44' 8'' + a) = 60^{\circ} 30' 14''$. Diesen in der Formel II. 1) als a in Rechnung gebracht, findet sich $\alpha = \frac{1}{2}\gamma = 64^{\circ} 45' 39''$ und $\gamma = 129^{\circ} 31' 18''$.

Für das gewöhnlich vorkommende Trapezoëder, wo $z = 131^{\circ} 48' 36''$ ist die Neigung der Flächen zur trigonalen Axe gleich dem Tetraëderwinkel $= 70^{\circ} 31' 31' 44''$.

Das Verfahren, um aus dem Winkel γ , den Winkel z zu finden, ist nur das umgekehrte des eben angegebenen.

Der ebene Winkel der Flächen an der Hauptaxe ^(a) findet sich mit z aus der Formel I. 6); der an der trigonalen Axe ^(c) mit γ aus der Formel II. 3). Werden diese addirt und von 360° abgezogen, so ist jeder der übrigen Flächenwinkel ^(b) die Hälfte des Restes. b kann auch unmittelbar aus γ und z gefunden werden.

$$\text{Es ist nämlich } \cos b = \frac{\cot \frac{1}{2}\gamma \cdot \cot \frac{1}{2}z}{R}.$$

Berechnung der Pentagondodecaëder.

Es sey gegeben der Winkel an den charakteristischen Kanten $= 2\beta$, gesucht der an den übrigen $= \alpha$. Man findet dessen Supplement durch die Formel:

$$\cos \alpha = \frac{\sin \beta}{2},$$

und umgekehrt, wenn α gegeben, das Suppl. von β aus:

$$\sin \beta = 2 \cdot \cos \alpha.$$

Der ebene Winkel an den von den Kanten α gebildeten Ecken findet sich mit α aus der Formel II. 3).

Der ebene Winkel an den charakteristischen Kanten $=c$ und der Gipfelwinkel $=b$ aus dem Kantenwinkel α und dem halben Kantenwinkel β nach den Formeln:

$$\cos c = -\frac{\cot \alpha \cdot \cot \beta}{R}$$

$$\cos \frac{1}{2} b = \frac{R \cdot \cos \beta}{\sin \alpha}.$$

Berechnung der Trigondodecaëder (Pyramidentetraëder).

Gegeben der Winkel an den längeren Kanten $=z$, gesucht der an den kürzeren $=y$.

Man zieht von z den Tetraëderwinkel ab, halbiert den Rest und berechnet mit dessen Compl. $=a$ (Neigung der Flächen zur trigonalen Axe) den Winkel $y=2a$ nach Formel II. 1). Ist der Winkel y gegeben, so berechnet man daraus a , verdoppelt dessen Compl. und addirt den Tetraëderwinkel.

Der stumpfe ebene Winkel der Flächen findet sich mit y nach Formel II. 3), die spitzen sind das Suppl. und jeder die Hälfte davon.

Berechnung der Trapezododecaëder.

Gegeben der Winkel an den kürzeren Kanten $=x$, gesucht der an den längeren $=z$.

Man berechnet mit x die Neigung der Fläche zur trigonalen Axe, welche x schneidet, nach II. 2). Zu dem erhaltenen Winkel addirt man den Tetraëderwinkel (2), so ist das Suppl. der Summe die Neigung der Flächen zur trigonalen Axe, welche z schneiden. Dar-

aus findet sich nach Formel II. 1) der Winkel z . Z. B.
 $x = 152^\circ 44' 2''$.

$\frac{1}{2}x = \alpha$; Neigung der Fläche zur trigonale Axe $= \alpha$:

$$\cos \alpha = \frac{R \cdot \cos x}{\sin 60^\circ}$$

$$\alpha = 74^\circ 12' 21''$$

$$+ 70^\circ 31' 41''$$

$$144^\circ 44' 8'', \text{ dessen Suppl. } = 35^\circ 15' 52''$$

Wenn $\frac{1}{2}z = \alpha$, so ist nach II, 1):

$$\cos \alpha = \frac{\cos 35^\circ 15' 52'' \cdot \sin 60^\circ}{R}$$

$$\alpha = 45^\circ ; z = 90^\circ.$$

Ist der Winkel z gegeben, so gilt dasselbe für x .

Die Flächenwinkel, deren Seiten die Kanten x , finden sich mit dem Winkel x nach der Formel II. 3); die Flächenwinkel, deren Seiten die Kanten z , mit dem Winkel z nach derselben Formel. Werden diese beiden addirt und von 360° abgezogen, so ist die Hälfte des Restes der von x und z eingeschlossene Flächenwinkel. Dieser $= b$ kann auch unmittelbar aus x und z gefunden werden nach der Formel:

$$\cos b = \frac{\cot \frac{1}{2}x \cdot \cot \frac{1}{2}z}{R}.$$

Hexakisoktaëder.

Diese Gestalt läßt sich nur in dem Falle aus *einem* gegebenen Kantenwinkel berechnen, wenn es durch regelmäßige Zuschärfung der Kanten des Rhombendodecaëders entstanden ist. Man kennt nämlich dann in den auf die Dodecaëderflächen aufgesetzten Rhombenpyramiden die Basis ($109^\circ 28' 16''$) und den einen oder andern Scheitelkantenwinkel. Der Randkantenwinkel gleich dem Zuschärfungswinkel $A - 120^\circ$.

Von den bekannten Hexakisoktaëdern hat nur eines diese Entstehung, nämlich $3O\frac{2}{3}$ mit den Winkeln:
 $158^\circ 12' 48''$; $148^\circ 59' 50''$ und $158^\circ 12' 48''$.

Im

Im Allgemeinen sind zur Berechnung dieser Gestalt zwei Kantenwinkel erforderlich, und der Gang wird, mit Rücksicht auf die Eigenschaften der Rhombenpyramiden, des Dioctaëders und Skalenoëders, ungefähr folgender:

Es sey der Winkel an den längsten Kanten $= A$, an den mittleren $= B$, an den kürzesten $= C$.

1) Gegeben A und B , gesucht C .

Die Kanten von A und B erscheinen, wo sie die Hauptaxen schneiden, als die Scheitelkanten eines Dioctaëders, dessen verticale Hauptschnitte unter sich Winkel von 45° bilden. Man berechnet die Neigung der Kante von B zur Hauptaxe aus dem sphärischen Δ , dessen Winkel $\frac{1}{2}A$, $\frac{1}{2}B$ und 45° . Zu dem erhaltenen Winkel addirt man 45° und subtrahirt die Summe von 180° , so ist der Rest die Neigung der Kante von b zur rhombischen Axe $= a$, und dann:

$$\cos \frac{1}{2} C = \frac{\cos a \cdot \sin \frac{1}{2} B}{R}.$$

2) Gegeben B und C , gesucht A .

Man berechne die Neigung der Kante von B zur rhombischen Axe $= a$ nach der Formel:

$$\cos a = \frac{R \cdot \cos \frac{1}{2} C}{\sin \frac{1}{2} B}.$$

Das Suppl. des gefundenen Winkels $+45^\circ$ ist die Neigung der Kante von B zur Hauptaxe, und man findet dann A als den Kantenwinkel eines Dioctaëders aus dem sphärischen Δ , in welchem bekannt zwei Winkel, nämlich $\frac{1}{2}B$ und der Winkel 45° , und die eingeschlossene Seite gleich der Neigung der Kante von B zur Hauptaxe.

3) Gegeben A und C , gesucht B .

Die Kanten von A und C erscheinen in den 6flächigen Ecken als Scheitelkanten eines Skalenoëders. An

diesem schneiden sich die verticalen Hauptschnitte unter 60° .

Mit diesen Daten berechnet man die Neigung der Kante von C zur Axe der 6flächigen Ecken $= p$. Da sich am Octaëder die Normalen einer Fläche und einer Kante im Centrum unter $35^\circ 15' 52''$ schneiden, so wird die Neigung der Kante von C zur rhombischen Axe $= q = 180 - (p + 35^\circ 15' 52'')$ und:

$$\cos \frac{1}{2} B = \frac{\cos q \cdot \sin \frac{1}{2} C}{R}.$$

Hexakistetraëder.

Es sey der Winkel an den kürzesten Kanten $= A$, an den mittleren $= B$, an den längsten $= C$.

1) Gegeben A und B , gesucht C .

Man berechnet die Neigung der Kante von B zur rhombischen Axe. Addirt man dazu den Winkel von $54^\circ 44' 8''$, so ist das Suppl. der Summe die Neigung derselben Kante zur Axe der spitzeren 6flächigen Ecken. Man hat nun (mit dem bekannten Winkel der Hauptschnitte $= 60^\circ$) alle Daten, um C als den Scheitelkantenwinkel eines Skalenoëders zu berechnen.

2) Gegeben B und C , gesucht A .

Das Umgekehrte des vorhergehenden Falles.

3) Gegeben A und C , gesucht B .

Die Kanten von A und C erscheinen als die Scheitelkante eines Skalenoëders, dessen Scheitel die 6flächigen stumpferen Ecken der Gestalt.

Man berechne die Neigung der Kante von A zur Axe dieser Ecken, addirt $54^\circ 44' 8''$, zieht die Summe von 180° ab und erhält damit die Neigung der Kante von A zur rhombischen Axe $= p$. Man findet dann:

$$\cos \frac{1}{2} B = \frac{\cos p \cdot \sin \frac{1}{2} A}{R}.$$

Zur Berechnung der Diakisdödecaëder können die angegebenen Vorthelle nicht angewendet werden.

VI. Ueber das Krystallsystem des Phenakit; von E. Beyrich.

Ein später wiederholter Besuch zu Framont setzt mich in den Stand noch Einiges über die Eigenthümlichkeiten und die weitere Entwicklung des Krystallsystems des Phenakit mitzutheilen ¹⁾. Das einfache, demselben zum Grunde liegende stumpfe Rhomboëder mit dem Endkantenwinkel von $116^{\circ} 40'$, welches, nach der Angabe des Hrn. Nordenskjöld, unter den Uralischen Phenakiten vorkommen soll, habe ich nun auch zu Framont in ausgezeichneten Krystallen gefunden; sie liegen hier besonders da, wo die Brauneisensteinmasse erdiger wird, meist klein und sehr klein. Außerdem stimmen die Elsasser Krystalle mit den Uralischen darin überein, daß in der horizontalen Zone die Seitenflächen der zweiten sechsseitigen Säule durchaus die herrschenden sind, die der ersten untergeordnet vorkommen. Das Dihexaëder aus der Kantenzone des Hauptrhomboëders, welches an den Krystallen von Framont so gern und oft überwiegend in der Endigung auftritt, ja bei größeren Krystallen fast nie fehlt, scheint den Uralischen Krystallen fremd zu seyn; auch ist bei letzteren noch nichts von Zwillingerscheinungen beobachtet. Diefs möchten die wesentlichsten Punkte für die Vergleichung beider Vorkommen seyn.

Was die Flächen von Drei- und Dreikantnern betrifft, welche, wie ich schon erwähnt habe, nie symmetrisch vollzählig, sondern immer nur zur Hälfte nach der

1) Vergl. Annalen, Bd. XXXIV S. 519.

einen Seite herüberliegend vorhanden sind, so werde ich zuvörderst diejenigen Flächen angeben, welche ich bis jetzt durch Messung genau bestimmen konnte. Die am gewöhnlichsten vorkommenden Flächen sind zwei; die eine aus der Kantenzone des Hauptrhomboëders, die andere aus dessen Diagonalzone oder aus der Kantenzone des ersten schärferen Rhomboëders. Die erstgenannte ist keine andere als die des gewöhnlichen Drei- und-Dreikantners am Kalkspath; ihr Zeichen ist:

$$\left[\begin{array}{c} c \\ a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{2}a \\ \frac{1}{2}s : \frac{2}{3}s : 2s \end{array} \right].$$

Diese Fläche ist erster Abtheilung in der Kantenzone des Hauptrhomboëders, und erscheint beim Phenakit immer als Abstumpfung der Kante, welche die Fläche des Hauptrhomboëders mit einer anliegenden Seitenfläche der zweiten Säule bildet; sie hat die dreifach schärfere Neigung in dieser Zone. Ihre Neigung gegen den Zonenaufriß, d. i. gegen eine durch die Axe (c) und eine Zwischenaxe (s) gelegte Ebene beträgt $28^{\circ} 23' 14''{,}94$; ihre Neigung gegen die Seitenfläche der zweiten Säule ist das Supplement dieses Winkels $= 151^{\circ} 36' 45''{,}06$.

Die Fläche aus der Diagonalzone des Hauptrhomboëders erscheint als Abstumpfung zwischen der Fläche des Hauptrhomboëders und der des ersten schärferen Rhomboëders, welches gar nicht selten und recht glattflächig vorkommt. Die Fläche gehört daher in die Terminalhälfte der Kantenzone des ersten schärferen Rhomboëders, und zwar hat sie in dieser Zone die zweifach stumpfere Neigung; sie ist deshalb zweiter Abtheilung und zugleich zweiter Klasse, ihr Zeichen ist:

$$\left[\begin{array}{c} \frac{1}{2}c \\ a' : \frac{1}{3}a' : \frac{1}{2}a' \\ \frac{1}{2}s' : \frac{2}{3}s' : 2s' \end{array} \right].$$

Es ist die am Turmalin beobachtete, von Haüy mit x bezeichnete Fläche. Dieselbe fällt, wie man aus

dem Zeichen sieht, mit der ersten in dieselbe verticale Zone und hat die zweifach stumpfere Neigung gegen die Axe. Beim Phenakit ist dieß Verhalten beider Flächen nicht zu beobachten, weil die sechs-und-sechskantige Säule, auf deren Seitenflächen die eine Fläche nach oben, die andere nach unten gerade aufgesetzt seyn müßten, nicht vorkommt, und weil sie selbst nie so stark ausgelehnt sind, daß die eine Fläche des oberen Endes mit der anderen des unteren Endes in horizontaler Kante zum Durchschnitt käme. Eine andere Eigenschaft der

Fläche $\left[a' : \frac{1}{3}c : \frac{1}{2}a' \right]$ ist noch die, daß sie auch in die Kantenzone des ersten stumpferen Rhomboëders fällt, wie es im ausgeführten Zeichen das Verhältniß von $\frac{1}{2}c : \frac{1}{2}s'$ andeutet. In dieser Zone ist die Fläche das

Analogon der Fläche $\left[a : \frac{c}{3}a : \frac{1}{2}a \right]$ in Bezug auf das Hauptrhomboëder; sie ist erster Abtheilung mit dreifach schärferer Neigung. So habe ich die Fläche auch in der That mehrmals beobachtet als Abstumpfung der Kante, welche die freilich selten stark ausgedehnte Fläche des ersten stumpferen Rhomboëders mit der Seitenfläche der zweiten Säule bildet. In der Diagonalzone des Hauptrhomboëders hat die Fläche $\left[a' : \frac{1}{3}c : \frac{1}{2}a' \right]$ folgende Neigungen:

gegen den Zonenaufriß $62^{\circ} 18' 5'',69$

gegen die Fläche des Hauptrhomboëders $152^{\circ} 18' 5'',69$

gegen die Fläche des ersten schärferen

Rhomboëders

$161^{\circ} 18' 9'',06$

Als Seltenheit habe ich neben diesen beiden häufiger vorkommenden Flächen zwei andere beobachtet, welche sich zu einander in Bezug auf das Hauptrhomboëder und das erste schärfere gerade so verhalten, wie die beiden vorigen in Bezug auf das Hauptrhomboëder und das erste stumpfere. Die beiden Flächen sind:

$$\left[\begin{array}{l} \frac{1}{2}c \\ a : \frac{1}{4}a : \frac{1}{2}a \\ \frac{2}{3}s : \frac{2}{7}s : s \end{array} \right] \text{ und } \left[\begin{array}{l} c \\ a' : \frac{1}{4}a' : \frac{1}{2}a' \\ \frac{2}{3}s' : \frac{2}{7}s' : s' \end{array} \right];$$

es sind die am Kalkspath vorkommenden mit λ und x bezeichneten Flächen. Die erstere ist erster Abtheilung in der Kantenzone des Hauptrhomboëders mit zweifach schärferer Neigung, die zweite erster Abtheilung in der Kantenzone des ersten schärferen Rhomboëders, gleichfalls mit zweifach schärferer Neigung. Beide liegen in derselben verticalen Zone, sind jedoch verschiedener Klasse; die aus der Kantenzone des Hauptrhomboëders hat die zweifach stumpfere Neigung gegen die Axe. Die erste der beiden Flächen habe ich beobachtet zwischen der Fläche des Hauptrhomboëders und der gewöhnlicher vorkommenden $\left[a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{2}a \right]$, die zweite als Abstumpfung der Kante, welche die Fläche des ersteren schärferen Rhomboëders mit einer anliegenden Seitenfläche der zweiten Säule bildet. Es ergeben sich für die beiden Flächen folgende Neigungen:

$$\begin{array}{ll} \left[\begin{array}{l} \frac{1}{2}c \\ a : \frac{1}{4}a : \frac{1}{2}a \end{array} \right] \text{ gegen} & \begin{array}{l} \text{den Zonenaufriß} = 39^\circ 1'44",54 \\ \text{die zweite Säule} = 140^\circ 58'15",46 \end{array} \\ \left[\begin{array}{l} c \\ a' : \frac{1}{4}a' : \frac{1}{2}a' \end{array} \right] \text{ gegen} & \begin{array}{l} \text{den Zonenaufriß} = 25^\circ 27'51",61 \\ \text{die zweite Säule} = 154^\circ 32' 8",39 \end{array} \end{array}$$

Außer allem Zusammenhang mit diesen unter sich sehr einfach und schön verbundenen Flächen zeigen sich noch in der horizontalen Zone nicht sehr selten die Flächen der sechs- und -sechskantigen Säule $\left[a : \frac{\infty}{3}c : \frac{1}{4}a \right]$; dieselben sind, so weit ich sie bisher beobachtet habe, gleichfalls nur zur Hälfte vorhanden, einer gedrehten regulär sechsseitigen Säule entsprechend. Die Neigung dieser Fläche gegen die Seitenfläche der ersten Säule ist $= 169^\circ 6' 23",78$, und gegen die der zweiten Säule $= 160^\circ 53' 36",21$.

Was nun das tetartoëdrische Verhalten der ange-

fürten Flächen betrifft, so deutet schon das hemiëdri-
sche Auftreten der Säule $\left[a : \frac{\infty c}{3} a : \frac{1}{3} a \right]$, einer regulär
sechseitigen Säule von gedrehter Flächenstellung ent-
sprechend, darauf hin, daß die Tetartoëdrie nicht die
geneigtflächige, sondern die parallelflächige seyn muß,
so daß bei einem einfachen Individuum die vorhandenen
Flächen Rhomboëdern von gedrehter Flächenstellung ent-
sprechen würden. Der Unterschied von rechts und links
gedrehten Individuen, der sich bei der geneigtflächigen
Tetartoëdrie einstellt, ist hier nicht vorhanden, sondern
die Flächen, welche an dem einen Ende des Krystalls
nach der rechten Seite hin liegen, liegen am andern Ende
nach der linken. In Fig. 1 bis 4 Taf. III sind ver-
schiedene Combinationen der zweiten Säule (S), des
Rhomboëders (R) und des Dihexaëders (D) mit den
Flächen $\left[a : \frac{c}{3} a : \frac{1}{3} a \right] (\alpha)$ und $\left[a' : \frac{\frac{1}{2}c}{3} a' : \frac{1}{3} a' \right] (\beta)$,
dargestellt; die zu den Flächen α und β gesetzten Buch-
staben l und r bezeichnen die Lage derselben zur Lin-
ken oder Rechten der Rhomboëderfläche, auf welche sie
sich beziehen. In der Regel erscheinen die Flächen α
und β in ihrer relativen Ausdehnung, wie in Fig. 4
Taf. III.

Nicht selten zeigt sich bei den Elsasser Phenakit-
krystallen eine gewisse Verschiedenheit in der Ausbil-
dung der beiden Enden des Krystalls; jedoch ist dies
nur bei unzweifelhaft einfachen Individuen als wirklicher
Hemimorphismus zu betrachten, analog der Erscheinung
beim Tormalin. Es findet sich dies, so weit ich es
beobachtet habe, beim Phenakit immer so, daß an dem
einen Ende des Krystalls nur das Dihexaëder aus der
Kantenzone, am anderen Ende nur das Hauptrhomboë-
der herrschend ausgebildet ist, wie in Fig. 7 Taf. III.
Einen ausgezeichneten Krystall der Art besitze ich, wel-
cher am rhomboëdrischen Ende untergeordnet noch die

Flächen des ersten stumpferen und des ersten schärferen Rhomboëders zeigt und rechts herüberliegend die Flächen $\left[a : \frac{1}{3}c : \frac{1}{2}a \right]$ und $\left[a' : \frac{1}{3}c : \frac{1}{2}a' \right]$ außerdem in der horizontalen Zone auch die Flächen der ersten Säule und rechts liegend, wenn man das rhomboëdrische Ende nach oben stellt, die Flächen $\left[a : \frac{\infty}{3}c : \frac{1}{2}a \right]$.

Wohl zu unterscheiden hiervon sind ganz ähnliche Erscheinungen, welche bei Zwillingen vorkommen, jedoch nur die Folge einer dem Phenakit eigenthümlichen Entwicklung des herrschenden Zwillingsgesetzes sind. Ganz gern nämlich finden sich neben den schon früher von mir (dies. Annal. Bd. XXXI Taf. VI Fig. 14 bis 16) dargestellten Zwillingen, welche ganz analog dem gewöhnlichen Zwilling des Chabasits gebildet sind, auch solche Zwillinge, bei welchen die Durcheinanderwachsung der beiden den Zwilling ausmachenden Individuen nur nach verticalen Zwillingsgrenzen stattfindet, d. h. so, daß nur die drei durch die Hauptaxe (c) und die drei Queraxen (a) gelegten Flächen Zwillingsgrenzen für beide Individuen werden, während im Chabasit-Zwilling, außer diesen, auch eine Ebene parallel der geraden Endfläche, also eine horizontale Zwillingsgrenze vorhanden ist. Eine nothwendige Folge dieser Zwillingsverwachsung nach nur verticalen Grenzen ist, daß nur an dem einen Ende des Krystalls die Rhomboëderflächen ihre einspringenden Zwillingswinkel bilden, wie im Chabasit-Zwilling, während sie am anderen Ende die ausspringenden Zwillingswinkel bilden, und sich zu dem Dihexaëder ergänzen, aus welchem sie als durch Hemiëdrie entstanden gedacht werden. Fig. 8 Taf. III stellt diesen Zwilling in seiner Combination mit der zweiten Säule vor. Es ist diese verschiedenartige Ausbildung der beiden Enden nichts anderes als das Analogon der bei den Zwillingen der zwei- und -eingliedrigen Krystallsysteme so gewöhnlichen

Erscheinung, wo wie die am einfachen Individuum nur zur Hälfte vorhandenen Flächen an dem einen Ende die auspringenden und am anderen Ende die einspringenden Zwillingwinkel bilden. Zur Vergleichung ist in Fig. 5 Taf. III noch einmal der dem Chabasit-Zwilling analog gebildete Zwilling mit Andeutung der bei durchaus gleichmäßiger Ausbildung beider Individuen anzunehmenden Zwillingsgrenzen dargestellt; die den verschiedenen Individuen angehörenden Flächen und Flächentheile sind mit *a* und *b* bezeichnet. Wenn nun bei dem Zwilling mit nur verticalen Zwillingsgrenzen (Fig. 8 Taf. III), wie es gewöhnlich der Fall ist, das Dihexaëder aus der Kantenzone hinzutritt, dessen Flächen, wie die Seitenflächen der Säule, für beide Individuen ineinanderfallen, so werden die Rhomboëderflächen nur an dem einen Ende des Krystalls auf den Dihexaëderflächen die einspringenden Winkel bilden (Fig. 9 Taf. III), während sie am anderen Ende sechsgliedrig erscheinend nach außen liegen, und die sechs Ecken abstumpfen, welche die Endkanten des Dihexaëders mit den Seitenkanten der zweiten Säule bilden; es wird daher dieses Ende wie die Combination zweier Dihexaëder von verschiedener Ordnung erscheinen. Meist sind jedoch an dem Ende, wo die Rhomboëderflächen dihexaëdrisch nach außen liegen, die Flächen des Dihexaëders aus der Kantenzone überwiegend, während am entgegengesetzten Ende die einspringenden Winkel der Rhomboëderflächen ganz fehlen. In diesem Fall wird das Ansehen des Zwillinges vollkommen das einer hemimorphisch ausgebildeten dihexaëdrischen Combination. Es treten nämlich alsdann an dem Ende, wo die Flächen des Hauptrhomboëders nach innen liegend ihre einspringenden Winkel bilden müßten, gern die Flächen des ersten stumpferen und des ersten schärferen Rhomboëders hinzu, welche als Rhomboëder anderer Ordnung an diesem Ende nothwendig nach außen liegen, und, ihre ausspringenden Winkel bildend, dihexaëdrisch voll-

zählig erscheinen müssen. Allgemein werden sich die hierbei möglichen Erscheinungen darin auflösen, daß an dem einen Ende des Zwillinges alle Rhomboëder der einen Ordnung, am andern Ende alle Rhomboëder der andern Ordnung frei liegen und sich zu ihren Dihexaëdern ergänzen, während an jedem Ende die Rhomboëder der entgegengesetzten Ordnung nach innen liegend ihre einspringenden Winkel bilden müßten. Man könnte hiernach an solchen hemimorph-dihexaëdrisch erscheinenden Zwillingen, je nachdem die Rhomboëder der ersten oder der zweiten Ordnung frei liegen, das eine Ende das der Rhomboëder erster Ordnung, das andere das der Rhomboëder zweiter Ordnung nennen.

Es fragt sich noch, wie bei Zwillingen, und namentlich bei den Zwillingen mit nur verticalen Zwillingsgrenzen, die nur zur Hälfte vorhandenen Flächen der Drei- und-Dreikantner erscheinen müssen. Bei vollständigen Durchkreuzungszwillingen nach vier Ebenen, wie Fig. 5 und 6 Taf. III, müßten die Flächen aus der Kantenzone des Hauptrhomboëders, den Rhomboëderflächen folgend, nach innen den einspringenden Winkeln zugekehrt liegen; in dieser Lage habe ich jedoch, wenigstens die beiden oben angegebenen Flächen, beim Phenakit nie beobachtet. Dagegen zeigen sich bei diesen Zwillingen, gern nach außen liegend, die Flächen der Drei- und-Dreikantner der zweiten Klasse, also hier die beiden aus der Diagonalzone des Hauptrhomboëders. Diese Flächen würden sich, wenn sie in dieser Lage allein und vollzählig vorhanden wären, zu ihren Sechsecks- und-Sechskantnern ergänzen, sich also gerade so verhalten, wie die Rhomboëder der zweiten Ordnung, welche bei diesen Zwillingen auf beiden Seiten nach außen liegen, und sich zu ihren Dihexaëdern ergänzen müßten, indem die Flächen des Hauptrhomboëders beiderseits die einspringenden Winkel bilden. Wie jedoch bei den einfachen Individuen nur die Hälfte der Flächen des Drei- und-Dreikantners,

so wird an den Zwillingen auch nur die Hälfte der Flächen des Sechs- und-Sechskantners vorhanden seyn, und zwar wird es diejenige Hälfte seyn, welche einem gedrehten Dihexaëder entspricht, wenn beide Individuen, wie es gewöhnlich der Fall ist, gleich gewendet sind, d. h. wenn im Zwillings bei beiden Individuen an demselben Ende die unsymmetrisch vorhandenen Flächen nach derselben Seite hin liegen. Wenn jedoch die beiden Individuen, wie es allerdings zuweilen vorkommt, verschieden gewendet sind, d. h. so, daß an demselben Ende das eine Individuum die Flächen nach der rechten Seite, das andere dieselben Flächen nach der linken hin liegen hat, so wird die an dem Zwillings vorhandene Hälfte der Flächen des Sechs- und-Sechskantners einem Drei- und-Dreikantner entsprechen, der dadurch entsteht, daß man die abwechselnden nicht in den Zwischenaxen (s), sondern in den Queraxen (a) selbst zusammenstoßenden Flächenpaare sich ausdehnen läßt.

Bei den Zwillingen mit nur verticalen Zwillingsgränzen, wie Fig. 8 und 9 Taf. III, wird für die Drei- und-Dreikantner derselbe Unterschied gelten, der in Bezug auf die Rhomboëder vorhanden war; es werden an dem einen Ende die Flächen der Drei- und-Dreikantner erster Klasse, am anderen Ende die zweiter Klasse frei liegen, und zwar jene an dem Ende der Rhomboëder erster Ordnung, diese an dem Ende der Rhomboëder zweiter Ordnung; wie bei den Rhomboëdern würden auch an jedem Ende die Drei- und-Dreikantner der entgegengesetzten Ordnung ihre einspringenden Winkel bildend nach innen liegen. Interessant ist, daß sich bei diesen Zwillingen mit nur verticalen Zwillingsgränzen, wenn beide Individuen gleich gewendet sind, ein Unterschied von rechts und links einsetzt, der weder bei den einfachen Individuen noch bei den vollständigen Durchkreuzungszwillingen nach vier Ebenen vorhanden war. Da nämlich an jedem Ende nur die Flächen der Drei- und-

Dreikantner einer Klasse frei liegen, werden dieselben bei solchen gleich gewendeten Zwillingen entweder nach der rechten oder linken Seite hin liegen können, so daß am anderen Ende die Flächen der Drei-und-Dreikantner der anderen Klasse nach der entgegengesetzten Seite hin liegen. Man muß daher, von den Drei-und-Dreikantnern einer Klasse ausgehend, rechts und links gedrehte Zwillinge der Art unterscheiden. Wenn bei Zwillingen mit nur verticalen Zwillingsgränzen die beiden Individuen verschieden gewendet sind, findet ein solcher Unterschied von rechts und links gedrehten Zwillingen nicht statt, sondern es verbinden sich da an dem Ende der Rhomboëder erster Ordnung die Flächen der Drei und-Dreikantner erster Klasse, und an dem Ende der Rhomboëder zweiter Ordnung die Flächen der Drei-und-Dreikantner zweiter Klasse zu den in den Queraxen (a) gepaarten Drei-und-Dreikantnern, wie es eben bei den Durchkreuzungszwillingen nach vier Ebenen an beiden Enden mit den Flächen der Drei-und-Dreikantner zweiter Klasse der Fall war.

VII. *Beschreibung des Glimmerkupfers;*
von Friedr. Benecke,
 Hüttenchemiker in Goslar.

Bei einer noch nicht beendigten Untersuchung der auf der hiesigen Okerhütte gewonnen werdenden verschiedenen Qualitäten derjenigen Kupferarten, wozu unser Rammelsberg die Erze liefert, besonders in der Absicht angestellt, um die nachtheiligen Beimischungen aufzufinden, welche das hiesige Kupfer enthalten kann, und vermittelst welcher dasselbe sich als unbrauchbar zur Fabrication von gutem Tafelmessing und Messingdraht beweist, hat diejenige Qualität, welche hier unter dem Namen „*Glimmerkupfer*“ bekannt ist, vorzüglich meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen, weil eben diese Sorte eine größere Proportion von den gedachten Beimischungen zu enthalten scheint als die übrigen Arten.

Dieses Glimmerkupfer unterscheidet sich schon durch sein äußeres Ansehen bedeutend von den anderen Kupferarten, und wird vorzüglich beim Zugutemachen der Verblase-Schlacken erhalten, die beim Verblasen des Schwarzkupfers fallen; in diesen Schlacken finden sich die Glimmertheilchen concentrirter als in dem Schwarzkupfer. Gleichfalls wird auch beim Zugutemachen desjenigen bleiischen Abzugsteins, welcher bei unserer Bleiarbeit von dem Abzuge herrührt, und welcher noch auf Kupfer verarbeitet wird, ein sehr glimmerhaltiges Kupfer gewonnen.

Es ist das Glimmerkupfer oft sehr porös, durch und durch voller Höhlungen oder Luftblasen von sehr verschiedener Größe, welche nur durch sehr dünne Wände des Metalls von einander getrennt sind. Hiedurch bekommt solches Aehnlichkeit mit der Structur des Wasch-

oder Badeschwammes, oder eines recht locker ausgebackenen Brodes. Seine Farbe ist nicht kupferroth, sondern mehr messing- oder vielmehr tombackfarben, und dabei von ausgezeichnet lebhaftem, spiegelndem, metallischem Glanze. Es scheint jedoch ein nur äußerst zarter Hauch oder Anflug über die metallischen Wände gezogen zu seyn, weil bei leichter Berührung mit der Feile sogleich die röthere Kupferfarbe zum Vorschein kommt, und weil in der Auflösung dieses Kupfers in Salpetersäure nur äußerst dünne Flimmerchen, und kein Pulver, zurückbleiben.

16 Unzen solchen Glimmerkupfers, das aus Verblaseschlacken erhalten war, löste ich in verdünnter reiner Salpetersäure durch anhaltendes gelindes Digeriren auf, und die Auflösung enthielt nichts als Kupfer und etwas wenig Eisen, vielleicht noch eine Spur Silber; bei öfter erneuerter Anwendung von Salpetersäure blieb letztere zuletzt aber ganz ungefärbt, und es löste sich nichts mehr darin auf; es blieb dann aber ein gelber Rückstand, der nicht weiter angegriffen ward, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen 5,12 Quentchen oder 4 Proc. des in Arbeit genommenen Kupfers betrug. Dieses ist die eigentliche Substanz des Glimmers, nun abgeschieden von den Kupfertheilen, in welchen es früher eingehüllt lag.

Der reine Glimmer bewies sich als in hohem Grade unauflöslich in mehreren Säuren, und da ich nicht sogleich Zeit hatte denselben weiter zu untersuchen, so überliefs ich ihn dem hiesigen Hrn. Fr. Borchers zur fernerer Analyse; von diesem jungen Chemiker rührt nun die Fortsetzung des Gegenwärtigen her. Die von ihm aufgefundenen Bestandtheile dieses Körpers, welche bisher noch nicht alle, als darin enthalten, bekannt waren, dürften für manchen Metallurgen wohl einiges Interesse haben.

Goslar, im Juni 1833.

VIII. *Zerlegung des Kupferglimmers;
von Fr. Borchers in Goslar.*

Der mir vom Hrn. Vitriolmeister Benecke gütigst mitgetheilte Kupferglimmer ist schon 1817 von Hausmann und Stromeyer ganz treu beschrieben worden (Schweiger's Journal für Chemie und Physik, Bd. XIX S. 241). Letzterer hat denselben analysirt, und ihn folgendermaßen zusammengesetzt gefunden:

Kupferoxydul	50,50
Antimonichte Säure	37,05
Bleioxyd	4,05
Silberoxyd	0,16
Eisenoxyd	0,07
Alaunerdehaltige Kieselerde	1,58
Verlust	6,59
	<hr/> 100,00.

Das große Interesse, welches Hr. Heinr. Rose, in dessen Laboratorium ich diese Untersuchungen anstellte, diesem Hüttenproducte schenkte, bewog mich, dasselbe von Neuem einer Analyse zu unterwerfen.

Ich erhielt den Kupferglimmer, wie Hausmann, in sechsseitigen Täfelchen von bis oft einer Linie Größe und außerordentlicher nicht bestimmbarer Dünne. Seine Farbe ist bläsgelb, mit einem schwachen Stich in's Grünliche, er ist durchscheinend, und sieht daher, so wie er auf dem Kupfer sitzt, goldgelb und metallisch aus; er ist stark glänzend, wird beim Erwärmen dunkel, beim Abkühlen bekommt er seine vorige Farbe wieder. Man sollte fast glauben, daß sich der Kupferglimmer erst während des Erhaltens der Kupfermasse beim Ausscheiden des Sauerstoffs aus derselben bildet, denn wie sich

aus Silber Sauerstoff abscheidet, so spratzen auch die Gaarkupfer wie das Silber; es ist sonst nicht leicht zu erklären, weshalb er so innig mit der ganzen Masse des Kupfers gemengt ist, und sich nicht wie eine gewöhnliche Schlacke auf der Oberfläche desselben abscheidet. So findet er sich immer am meisten um die Blasen, und steigt vielleicht mit ihnen in der erkaltenden, aber noch etwas flüssigen Masse des Kupfers in die Höhe, weshalb denn auch die ersten aus dem Heerde genommenen Scheiben immer am glimmerreichsten sind. Bildete er sich an der Oberfläche des gaarenden Kupfers, so würde ihn doch wohl das Gebläse der Schlacke zuführen, und schwerlich möchte er sich durch die ganze Masse vertheilen können, da er leichter als Kupfer zu seyn scheint.

Das Gaarmachen dieses schlechten Kupfers geschieht in einem Spleifsofen, einem gewöhnlichen Treibofen mit Vortiegeln, aus welchen das abgestochene Kupfer in Scheiben gerissen wird.

Bei starker Rothglühhitze ist der Kupferglimmer unschmelzbar und scheint sich nicht zu verändern. Vor dem Löthrohre löst er sich in Borax und Phosphorsalz in der äußeren Flamme zu einem hellgrünen Glase auf; mit Soda wird er auf Kohle zu einer spröden weissen Metallkugel reducirt, und beschlägt dabei die Kohle mit Antimonoxyd. Der Kupferglimmer wird von allen Säuren kaum angegriffen, nur concentrirte Salzsäure löst ihn nach dem anhaltendsten Kochen.

Stromeier erhielt den Kupferglimmer, indem er das glimmerige Kupfer mit verdünnter reiner Salpetersäure behandelte, wobei der Glimmer ungelöst blieb. Ich fand indessen, daß außer dem Kupferglimmer sich noch eine nicht unbeträchtliche Menge von arsenikhaltigem Antimonoxyd ausscheidet, das, da der Glimmer nicht von verdünnter Salpetersäure angegriffen wird, nur von einer metallischen Legirung des Antimons mit dem Kupfer

pfer kommen kann. Nach einer oberflächlichen Prüfung betrug der Antimongehalt im Kupfer 1 Procent.

Ich behandelte daher den Kupferglimmer, der durch Lösung eines Pfundes Kupfer in verdünnter reiner Salpetersäure erhalten worden war, mit einer Mengung von verdünnter Salzsäure und Weinsteinsäure, und stellte ihn dadurch ganz rein dar. Ich erhielt 4,16 Proc. reinen Kupferglimmer von einem sehr glimmerigen Kupfer. Fast eben so viel, im Durchschnitt 4 Proc., hat auch Stromeier erhalten. Mehr ist wohl selten darin, gewöhnlich bedeutend weniger.

Der von mir zur Untersuchung angewandte Kupferglimmer war aus einem glimmerigen Kupfer erhalten, welches durch Zugutemachen von Gaarschlacken bereitet war. Dieser Glimmer enthielt kein Bleioxyd, das Stromeier, doch nur in geringer Menge, im Glimmer gefunden hat.

Stromeier löste bei der Analyse den Kupferglimmer in starker Chlorwasserstoffsäure und fällte die Auflösung durch Wasser. Der Niederschlag wurde wiederum in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wobei etwas Chlorsilber und alaunerdehaltige Kieselerde zurückblieb. Aus der Auflösung wurde durch Alkohol Chlorblei abgeschieden, und die antimonichte Säure durch Fällung mit Wasser erhalten. Aus der, das Kupfer enthaltenden Auflösung wurde, durch Alkohol wiederum Chlorblei abgeschieden, und durch Abdampfen und Wiederauflösen in Wasser noch etwas Antimonoxyd getrennt. Das Kupferoxyd wurde durch Kali gefällt, und, nach Auflösung desselben in Schwefelsäure, durch Ammoniak eine kleine Menge Eisenoxyd daraus geschieden.

Um mit großer Genauigkeit den Sauerstoffgehalt in der Verbindung bestimmen zu können, unterwarf ich dieselbe einer Behandlung mit Wasserstoffgas, wodurch der Glimmer seinen Sauerstoffgehalt verlor, wenn er

durch die Flamme der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhitzt wurde, während das Gas darüber geleitet wurde. Das erhaltene Wasser war vollkommen rein, und außer Wasser entwickelte sich nichts Flüchtiges aus der Verbindung.

In drei Versuchen erhielt ich von nahe 2 Grammen in Arbeit genommenen Glimmers.

1) 18,31 Proc. 2) 18,14 Proc. 3) 18,12 Proc.
im Mittel 18,19 Proc. Sauerstoff.

Ich muß hiebei bemerken, daß bei allen Versuchen ein sehr geringer Theil des Glimmers der Zersetzung durch Wasserstoffgas entging, aber dieser scheint, wie ich weiter unten noch auseinandersetzen werde, von einer anderen Beschaffenheit und Zusammensetzung zu seyn, als die Hauptmasse.

Die reducirte Metalllegirung war nicht bei der Hitze, bei welcher die Reduction stattfand, geschmolzen, sondern nur schwach zusammengesintert, und hatte die Form der Glimmerblättchen behalten. Die Farbe der Legirung war violett und von derselben Art wie die mancher Legirungen von Antimon und Kupfer.

Die reducirte Metalllegirung wurde bei verschiedenen Analysen auf verschiedene Art behandelt.

Bei einer Analyse wurde dieselbe in Königswasser gelöst, wobei die kleine Menge nicht reducirten Glimmers zurückblieb, die Auflösung mit Ammoniak übersättigt, mit einem Ueberschuß von Schwefelwasserstoffammoniak versetzt und damit längere Zeit digerirt. Die Auflösung blieb schwarz und lief auch so durch's Filtrum. Sie wurde mit Salzsäure gefällt, wodurch Schwefelantimon mit etwas schwarzem Schwefelmetall abgeschieden wurde. Da dieß nur Nickel seyn konnte, wurden die Schwefelmetalle wieder in Königswasser gelöst und das Antimon aus der sauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die unlöslichen Schwefelmetalle wurden in Salpetersäure gelöst, und aus der Auflösung

das Kupferoxyd vom Nickeloxyd durch Schwefelwasserstoffgas getrennt. Das erhaltene Schwefelkupfer wurde auf die bekannte Weise in Kupferoxyd verwandelt.

Die beiden das Nickeloxyd enthaltenden Auflösungen wurden nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs auch durch Kali gefällt.

Da wegen der nicht vollständigen Fällung des Nickeloxyds durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak die Untersuchung sehr weitläufig wurde, und dabei auch nicht ganz vollkommen genau ausfallen konnte, so wurde bei zwei anderen Analysen die reducirte Metalllegirung durch Chlorgas behandelt. Ich will dabei nur bemerken, daß die Leitung der Operation dadurch etwas schwierig wurde, daß bei der ersten Einwirkung der Hitze die Legirung sich in dem Chlorgase entzündete, und nun plötzlich eine große Menge Chlor absorbirte.

In der Flüssigkeit, in welcher sich die flüchtigen Chlormetalle auflösten, war nur Antimon enthalten. Die Menge desselben wurde durch Fällung mittelst Schwefelwasserstoffgas bestimmt, und das Schwefelantimon auf die bekannte Art analysirt.

Arsenik zeigte sich weder durch Reduction des Schwefelantimons, noch durch seine so sehr charakterisirte Eigenschaft, als Schwefelarsenik sich durch Schwefelwasserstoff oder wohl aus der Auflösung im Schwefelwasserstoff später als das Schwefelantimon abzuscheiden, und sich als gelbe Decke auf das rothe Schwefelantimon zu legen.

In der Auflösung der nicht flüchtigen Chlormetalle in verdünnter Salzsäure fand ich weder Silber noch Blei, wohl aber eine kleine Menge nicht reducirten Kupferglimmers. Die Auflösung, in welcher nur Nickel und Kupfer aufgefunden werden konnten, wurde mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, wodurch Schwefelkupfer gefällt wurde, das in Kupferoxyd verwandelt und durch Kalilösung gefällt wurde, auch das Nickeloxyd wurde,

nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs, durch Kalilösung niedergeschlagen.

Im erhaltenen Nickeloxyd konnte nicht die kleinste Menge Kobalt entdeckt werden, obgleich selbst die meisten Gaarkupfer sehr kleine Mengen davon enthalten.

Der nicht reducirte Kupferglimmer schien in sofern eine andere Zusammensetzung zu haben, wie die Hauptmasse, als durch Löthrohrversuche nur Antimon und Nickel mit Spuren von Kupfer darin entdeckt werden konnten; es war vielleicht reiner Nickelglimmer, der der Einwirkung des Wasserstoffgases mehr widersteht als der Kupferglimmer.

Die Resultate der drei Versuche über die Zusammensetzung des Kupferglimmers waren folgende:

	1.	2.	3.	Das Mittel davon.
Kupfer	34,41	35,06	33,345	34,27
Nickel	23,36	23,54	23,19	23,36
Antimon	20,80	20,66	20,118	20,526
Sauerstoff	18,31	18,14	18,12	18,19
Nicht reducirter Glimmer	2,88	1,2	3,56	2,547
	99,76	98,333	98,6	98,893
			Verlust	1,107

Der Sauerstoffgehalt reicht bei allen drei Analysen gerade hin, um Antimon, Kupfer und Nickel in Oxyde (nicht in Oxydule) zu verwandeln, wie folgende Uebersicht erweist:

Kupfer	34,27	nehmen auf Sauerstoff zum Oxyd	8,658
Nickel	23,36	- - - - -	6,318
Antimon	20,526	- - - - -	3,817
			18,793.
		Es wurde gefunden	18,19.

Die Analyse gab also:

Kupferoxyd	42,928
Nickeloxyd	29,678
Antimonoxyd	24,343
Unreducirter Glimmer	2,547
	<hr/> 99,496.

Und zieht man den Verlust und den nicht reducirten Glimmer ab, so besteht der Kupferglimmer aus:

Kupferoxyd	44,278
Nickeloxyd	30,612
Antimonoxyd	25,110
	<hr/> 100,000.

Um eine Uebereinstimmung mit der Analyse Stro-
meier's hervorzubringen, müßte man den Ueberschuß
von 11,94 Proc. des oxydirten Antimons, welchen er
mehr, als ich, im Kupferglimmer erhalten hat, von der
Masse des angewandten Glimmers abrechnen und das
Kupfer als Oxyd annehmen. Das macht mit dem Blei,
Eisen etc. über 70 Proc., was mit meinen Analysen,
Nickel und Kupfer zusammengenommen, ziemlich stimmt.

Kupferoxyd und Nickeloxyd zusammengenommen ha-
ben gerade 4 Mal, oder richtiger 3,923 Mal so viel Sauer-
stoff als das Antimonoxyd. Zwischen den Oxyden des
Nickels und Kupfers scheint kein bestimmtes Verhältniß
stattzufinden, sondern es mögen sich dieselben einander
vertauschen können. Die Zusammensetzung des Kupfer-
glimmers kann daher durch folgende Formel ausgedrückt
werden $Sb + 12R$, in welcher R Kupfer und Nickel
bedeutet.

Dafs der Kupferglimmer eine basische Verbindung
seyn muß, ergibt sich schon aus seiner Entstehung.
Unstreitig bildet das Antimonoxyd, als sehr schwache
Säure, mit Basen Salze von sehr vielen Sättigungsgraden,

wie Borsäure, Kieselsäure und andere schwache Säuren diefs zu thun pflegen, aber von allen salzartigen Verbindungen des Antimonoxyds mag der Kupferglimmer wohl die am meisten basische seyn. Nach Berzelius ist die Sättigungscapacität des Antimonoxyds als Säure $\frac{1}{3}$ von seinem Sauerstoffgehalt, der Kupferglimmer enthält daher 12 Mal mehr Basis als ein neutrales Salz des Antimonoxyds.

Das dem Antimonoxyd entsprechende Schwefelantimon Sb^{III} bildet mit anderen Schwefelmetallen eine große Reihe von Schwefelsalzen, die in der Natur vorkommen, und in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht sehr wichtig sind, aber wir kennen noch kein so basisches Schwefelsalz des Schwefelantimons, wie der Kupferglimmer ein Sauerstoffsalz des Antimonoxyds ist.

Das am meisten basische Salz des Schwefelantimons ist der Polybasit, doch dieser enthält in den Schwefelbasen nur 3 Mal so viel Schwefel als im Schwefelantimon. Vielleicht dafs sich noch basischere Salze des Schwefelantimons unter den bis jetzt so wenig untersuchten Bleischweifen finden.

Das Resultat der Analyse zeigt unzweideutig, dafs nicht nur das Antimon als Oxyd Sb^{III} , sondern dafs auch Kupfer und Nickel ebenfalls als Oxyde im Kupferglimmer enthalten sind. Nähme man, nach Stromeier, das Antimon als antimonichte Säure, und Kupfer und Nickel als Oxydule, wovon man letzteres noch gar nicht kennt, so wäre im Glimmer nur $\frac{2}{3}$ von dem Sauerstoffgehalt vorhanden, wie ich unmittelbar durch Behandlung des Glimmers mit Wasserstoffgas erhalten habe. Die Formel wäre dann $\text{Sb} + 6\text{R}$, die 10 Atome Sauerstoff in sich schließt, während nach der von mir aufgestellten 15 darin enthalten sind.

Aber auch durch directe Versuche habe ich mich überzeugt, dafs die Metalle als Oxyde im Kupferglim-

mer enthalten sind. Denn er löste sich in Borax und Phosphorsalz in der äusseren Flamme des Löthrohrs sogleich zu einer grünen Perle auf, ohne dass diese dabei vorübergehend die Farbe des Kupferoxyduls zeigte. Mit Salzsäure erhitzt und das Gefäß luftdicht verschlossen, färbte die Säure sich sogleich grün. Die Auflösung, mit Ammoniak versetzt, liess einen Niederschlag fallen, der vor dem Löthrobre leicht schmolz und sich verflüchtigte, und daher Antimonoxyd war.

Es ist nach der Analyse Stromeyer's wahrscheinlich, dass das Nickeloxyd im Kupferglimmer ganz fehlen, und er dafür oft einen Bleigehalt haben kann, obgleich ich stets in allen Arten, die ich davon untersuchte, Nickel antraf.

Durch die Eigenschaften dieses Kupferglimmers wird die Schwierigkeit erklärlich, womit das Kupfer von einem Antimon Gehalt zu scheiden ist, da dieß im oxydierenden Feuer den dem Kupfer so fest anhängenden Glimmer bildet, welcher durch die Reduction wieder zu Antimonkupfer wird. Auch der äusserst nachtheilige Einfluss der kleinsten Mengen Antimon auf das Kupfer lässt sich dadurch erklären, indem sich bei der Verarbeitung im Feuer Glimmer bildet, der, sich zwischen die Masse des Kupfers setzend, dieß brüchig machen muss. So fand ich auch wirklich sehr kleine Spuren von Glimmer in einem Gaarkupfer, dass kaum 0,1 Procent Antimon enthielt.

IX. *Proportionirte Verbindung von Silberoxyd und Bleioxyd.*

(Aus einem Briefe vom Prof. Wöhler.)

Wenn die Auflösung eines Bleisalzes ein Silbersalz beigemischt enthält, so bewirkt kaustisches Kali darin einen schön *gelben* Niederschlag, — eine Reaction, die für die analytische Chemie von einigem Interesse ist. Der gelbe Niederschlag ist in kaustischem Kali unlöslich, kann daher durch Digestion mit letzterem von dem mitgefällten freien Bleioxyd getrennt werden. Zufolge der Analyse ist dieser gelbe Körper eine Verbindung von 1 Atom Silberoxyd mit 2 Atomen Bleioxyd, und enthält in 100 Theilen 34,23 Silberoxyd und 65,77 Bleioxyd. Am Lichte wird sie schwarz. Beim Glühen giebt sie ein Gemenge von metallischem Silber und Bleioxyd. In Wasserstoffgas wird sie bei einer sehr gelinden Hitze zu einer leicht schmelzbaren Legirung der beiden Metalle reducirt. In Salpetersäure ist sie leicht löslich.

In der gemischten Lösung von einem Silbersalz und einem Manganoxydulsalz bewirken kaustische Alkalien einen *schwarzen* Niederschlag. Dieser scheint ein sehr inniges Gemenge von metallischem Silber und Mangansuperoxyd zu seyn. Von Säuren wird er ohne Gasentwicklung, also ohne Säure-Zersetzung, aufgelöst, weil sich das Silber auf Kosten des Sauerstoffs des Superoxyds oxydirt.

X. Ueber die Bildung des Bittermandelöls;
von F. Wöhler und J. Liebig.

Die Versuche der HH. Robiquet und Boutron-Charlard (*Annal. de chim. et de phys. Tom. LXIV p. 352*) ¹⁾, über die bittern Mandeln und das flüchtige Oel, welches sie liefern, haben uns mit einer Menge wichtiger Thatsachen bekannt gemacht, und die Frage vorbereitet, deren Lösung wir zum Gegenstande unserer Versuche gewählt haben.

Die HH. Robiquet und Boutron-Charlard haben bewiesen, daß das flüchtige Bittermandelöl und die Blausäure, die man als Producte der Destillation der bittern Mandeln mit Wasser erhält, vor der Behandlung mit Wasser nicht in den Mandeln enthalten sind, und die früheren Versuche des Hrn. Planché, und der HH. Henry und Guibourt bestätigt.

Das durch Auspressen erhaltene fette Oel enthält nämlich keins der erwähnten Producte, und durch Behandlung der Bittermandelkleie mit Aether wird, außer fettem Oel, keine andere Materie aufgelöst; man weiß aber, daß Blausäure und flüchtiges Bittermandelöl sowohl in fetten Oelen als im Aether löslich sind. Wären diese Körper fertig gebildet in den bittern Mandeln vorhanden gewesen, so würden sie nothwendig in den genannten Auflösungsmitteln sich haben wiederfinden müssen. Die Bittermandelkleie giebt, wenn sie, nach der Behandlung mit Aether, mit Wasser benetzt oder destillirt wird, die nämliche Menge flüchtiges Oel, woraus mit Recht geschlossen werden kann, daß die Stoffe, aus denen es entspringt, und alle Bedingungen zu seiner Bildung in derselben Form in der Bittermandelkleie vorhanden sind, wie wenn sie nicht mit Aether in Berüh-

1) *Annal. Bd. XX S. 494.*

rung gekommen wäre; benetzt man, die Bittermandelkleie, nachdem alles fette Oel durch Aether entfernt ist, mit Wasser, trocknet sie an der Luft und behandelt sie zum zweiten Male mit Aether, so liefert dieser beim Abdampfen flüchtiges Bittermandelöl.

Ganz andere Erscheinungen bemerkt man aber, wenn die Bittermandelkleie, gleichgültig, ob vor oder nach der Berührung mit Aether, mit starkem kochenden Weingeist ausgezogen wird.

In diesem Falle verschwinden in dem Rückstand alle Anzeichen auf Bittermandelöl und Blausäure; mit Wasser benetzt, bleibt er geruchlos, und damit destillirt, erhält man kein flüchtiges Oel.

Aus der heißen weingeistigen Flüssigkeit setzen sich aber weiße Krystalle ab, von denen man durch Concentration eine noch größere Menge erhält. Dieser krystallinische Körper ist derselbe, den die HH. R. und B. Ch. entdeckt und *Amygdalin* genannt haben. Das Amygdalin ist leicht löslich im Wasser und kochendem Alkohol, aber unlöslich im Aether; es besitzt einen bittern Geschmack, und liefert, wie das flüchtige Bittermandelöl, bei Behandlung mit starker Salpetersäure, Benzoesäure. Mit Alkalien erwärmt, entwickelt es Ammoniak, enthält also Stickstoff. Mit allem Rechte sprechen die Hrn. R. und B. Ch. die Vermuthung aus, daß das Amygdalin an der Bildung des flüchtigen Oels einen wesentlichen Antheil habe; allein keiner ihrer Versuche, mit Hülfe dieses Körpers dasselbe hervorzubringen, gab ein günstiges Resultat. Sie brachten selbst das Amygdalin mit der rückständigen Kleie zusammen, aus welcher es durch Behandlung mit kochendem Alkohol gewonnen worden war, und sie schlossen auf die Existenz eines sehr flüchtigen Princip, welches als gemeinschaftliches Band die Bestandtheile des flüchtigen Oels zusammenhalte, und durch die Behandlung mit Alkohol zerstört werde, in der Art, daß sich jetzt Amygdalin

bilde. Diese Meinung ist bei den genannten Chemikern vorherrschend gewesen, denn S. 363 ihrer Abhandlung sagen sie ausdrücklich, es sey vollkommen gewiß, der Alkohol entziehe oder zerstöre, wenn nicht alles, doch einen Theil der Elemente des flüchtigen Oels. Sie halten es, S. 378, für wahrscheinlich, daß die Substanz, welche sich so leicht und schnell in Blausäure verwandelt, die nämliche sey, welche durch ihre Vereinigung den Geruch und die Flüchtigkeit hervorbringe.

Diese Ansicht, welche in ihrer Arbeit vorwaltet, ist unstreitig die Ursache gewesen, daß die eigentliche Rolle, welche das Amygdalin bei der Bildung des Oels spielt, so spät erst erkannt worden ist.

Wir haben in dem Vorhergehenden die Thatsachen berührt, welche unseren Versuchen vorangegangen sind, und bemerken noch, daß Hr. Peligot bei der Destillation von Amygdalin mit Salpetersäure in dem Uebergehenden flüchtiges Bittermandelöl entdeckt hat.

Als den Ausgangspunkt unserer Untersuchung bemerken wir, daß das Amygdalin, in Berührung mit Wasser und dem vegetabilischen Eiweiß der süßen und bittern Mandeln, bei Digestion in einer Temperatur von 20° bis 40°, augenblicklich sich zerlegt; unter die Producte dieser Zersetzung gehören Blausäure und Bittermandelöl. Das von dem gewöhnlichen vegetabilischen Eiweiß abweichende Verhalten der Materie, die man mit diesem Namen bezeichnet, hat schon lange zu einer besonderen Bezeichnung geführt: unter *Emulsin* verstehen wir den weißen, in kaltem Wasser löslichen Bestandtheil der süßen und bittern Mandeln.

Wir bemerken ferner, daß das Amygdalin in den bittern Mandeln präexistirt, und nicht erst durch Behandlung derselben mit Weingeist erzeugt wird. Die bis dahin bekannten Thatsachen, vereinigt mit der Wirkung des Emulsins auf das Amygdalin, sprechen an und für sich für die Präexistenz des letzteren, und wir glau-

ben, daß sie durch die folgende Thatsache vollständig bewiesen wird: Wenn man eine concentrirte wäßrige Emulsion von bittern Mandeln sogleich nach ihrer Darstellung in der Kälte mit einer großen Menge absoluten Alkohols vermischt, den entstehenden Brei durch Pressen zwischen Leinwand und durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt, die letztere zum Sieden erhitzt, zum zweiten Male filtrirt und an der Luft langsam verdunsten läßt, so erhält man daraus Krystalle von reinem Amygdalin ¹⁾.

Ehe wir die weiteren Versuche über die Art der Wirkung des Emulsins und die übrigen Producte, welche das Amygdalin bei der nämlichen Zersetzung liefert, näher beschreiben, ist es vor allem nöthig, einige Worte über die Darstellung des letzteren und über seine Zusammensetzung vorzuschicken.

Darstellung und Verhalten des Amygdalins.

Wir haben auf folgende Weise die größte Ausbeute an Amygdalin erhalten. Die vom fetten Oele durch starkes Pressen befreite Kleie von bittern Mandeln, wurde zwei Mal mit Alkohol von 94 bis 93 Proc. kochend behandelt, die Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht und der Rückstand ausgepresst. Aus der trüben Flüssigkeit lagert sich meistens noch etwas fettes Oel ab, was man sondert; man erhitzt sie alsdann aufs Neue und sucht sie durch Filtriren klar zu erhalten. Wenn man sie jetzt mehrere Tage ruhig stehen läßt, so setzt sich ein Theil des Amygdalins in Krystallen ab, der größere Theil bleibt aber gelöst.

Man destillirt die Mutterlauge so weit ab, daß etwa

1) In einem Briefe des Hrn. Dr. Winkler, vom 29. März 1837, theilt derselbe uns mit, daß ihm von seiner Seite und auf dem nämlichen Wege die Darstellung des *Amygdalins* gelungen ist, und zwar ohne von unseren Versuchen Kenntniß zu haben.

$\frac{1}{6}$ ihres ursprünglichen Volums bleibt, läßt den Rückstand kalt werden und vermischt ihn mit seinem halben Volum Aether. Hierdurch wird alles Amygdalin niedergeschlagen. Den erhaltenen Brei von feinen Krystallen sammelt man auf einem Filter und preßt ihn zwischen Fließpapier, was man zuweilen erneuert, so stark als möglich aus. Die Krystalle enthalten nämlich stets eine nicht unbedeutende Menge fetten Oeles, was ihnen hartnäckig anhängt. Dieses Oel wird von dem Papier eingesaugt; um das Amygdalin aber gänzlich davon zu befreien, wird es in einer Flasche mit Aether geschüttelt, auf ein Filtrum gebracht, und so lange mit Aether gewaschen, bis ein Tropfen, auf einer Wasseroberfläche verdunstet, keine Oelhaut mehr hinterläßt. Um es rein von Papierfasern zu erhalten, wird es zum zweiten Male in starkem Alkohol kochend gelöst, woraus es beim Erkalten in blendend weißen perlmutterglänzenden Schuppen beinahe gänzlich krystallisirt. Wenn man zum Ausziehen der Bittermandelkleie anstatt des Alkohols von 94 bis 95 Proc. gewöhnlichen Weingeist von 80 bis 84 Proc. nimmt, so löst sich neben dem Amygdalin eine Menge nicht krystallisirenden Zuckers auf, welcher durch Aether theilweise mit gefällt wird; wendet man keinen Aether an, sondern läßt aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Amygdalin von selbst krystallisiren, so verliert man in der rückbleibenden schleimigen Mutterlauge $\frac{1}{4}$ von dem Amygdalin, was sich dann nicht mehr trennen läßt. Kalter Alkohol löst kaum eine bemerkbare Spur von Amygdalin auf; Weingeist von 94 bis 95 Proc. behält in der Kälte $\frac{1}{4}$ in Auflösung; im kochenden ist es, wie bekannt, sehr leicht löslich; eben so im Wasser.

Einen guten Beweis von der Reinheit des Amygdalins hat man in der Durchsichtigkeit seiner wässrigen Lösung; ist sie opalisirend, so kann man eines Oelgehaltes sicher seyn.

Man erhält im Durchschnitt von einem Pfunde bit-

terer Mandeln 10 bis 15 Grammen reines Amygdalin, welches ungefähr auf $2\frac{1}{2}$ Proc. herauskommt. Eine bei 40° gesättigte wässrige Auflösung von Amygdalin giebt beim Erkalten eine Menge durchsichtiger prismatischer Krystalle, welche, von einem gemeinschaftlichen Centrum ausgehend, ziemlich voluminöse Gruppen bilden; sie sind etwas weniger hart als Zucker, werden an der Luft trübe und verlieren in höheren Temperaturen Wasser; vollständig wird das Wasser nur durch anhaltendes Erhitzen bei 120° entfernt.

1,246 Grm. krystallis. Amygdalin verloren	0,127 Wasser
1,238 - - - - -	0,132 -
1,4795 - - - - -	0,157 -
<u>3,5335 - - - - -</u>	<u>0,416 -</u>

Hieraus ergibt sich, daß 100 Th. krystallisirtes Amygdalin bestehen aus:

89,43 Amygdalin
10,57 Wasser.

Durch Erwärmung einer wässrigen Auflösung von Amygdalin mit Quecksilberoxyd oder mit Manganhyperoxyd erleidet es keine Veränderung; setzt man aber der letzteren Mischung etwas Schwefelsäure hinzu, so geht bei gelinder Hitze eine heftige Zersetzung vor sich; es destillirt flüchtiges Bittermandelöl über, dessen Gewicht wenigstens $\frac{3}{4}$ von dem Amygdalin beträgt; es entwickelt sich ferner eine reichliche Menge Kohlensäure, zuletzt setzt sich in dem Halse der Retorte Benzoësäure in Krystallen ab. Die über dem erhaltenen Bittermandelöle schwimmende Flüssigkeit reagirt sauer, reducirt beim Erwärmen Quecksilberoxyd, und verhält sich in allen anderen Reactionen wie Ameisensäure. Der in der Retorte bleibende Rückstand entwickelt, mit Kalk zusammengerieben, Ammoniak. Bittermandelöl, für sich mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, liefert kaum Spuren von Kohlensäure und Ameisensäure, woraus geschlos-

sen werden kann, daß neben dem flüchtigen Oele und der stickstoffhaltigen Substanz, welche das Ammoniak geliefert hat, noch ein anderer Körper in dem Amygdalin enthalten ist, welcher durch Oxydation zur Bildung dieser beiden Producte Veranlassung giebt.

Erwärmt man eine Auflösung von Amygdalin mit übermangansaurem Kali in der Art, daß man einen Ueberschuß von letzterem vermeidet, so wird es sehr schnell zerlegt; es bildet sich ein Niederschlag von Mangauhyperoxydhydrat; die Flüssigkeit wird farblos und bleibt vollkommen neutral. Man bemerkt bei dieser Zersetzung keine Gasentwicklung, aber einen schwachen Geruch dem Oxaläther ähnlich. Beim Erhitzen in einem Destillirapparate gehen die ersten Tropfen, wie durch ein flüchtiges Oel getrübt, über, was sich in der später übergehenden Flüssigkeit wieder auflöst; man bemerkt hierbei ferner eine Entwicklung von Ammoniak, und nach dem Kochen ist der Rückstand alkalisch. Die letzteren Erscheinungen beweisen das Vorhandenseyn von cyansaurem Kali; neben diesem findet man in dem Rückstande eine große Menge benzoësaures Alkali. Man kann nach diesem Verhalten kaum zweifeln, daß das Amygdalin fertig gebildetes Bittermandelöl enthält, in einer eigenthümlichen Verbindung mit anderen Körpern, durch deren Zerstörung mittelst der Oxydation es frei, und theilweise oder ganz in Beuzoëssäure verwandelt wird.

Es ist bekannt, daß das Amygdalin, mit kaustischen Alkalien gekocht, Ammoniak entwickelt; das andere Product dieser Zersetzung ist eine stickstofffreie Säure, welche mit dem Alkali verbunden bleibt; wir haben sie *Amygdalinsäure* genannt.

Wird Amygdalin mit wasserfreiem Aetzbaryt zusammengerieben und einer schwachen Erhitzung ausgesetzt, so erfolgt sogleich eine sehr heftige Zersetzung, die sich auch nach der Entfernung des Feuers durch die ganze Masse hindurch fortsetzt; es entwickelt sich ein dicker

weisser Dampf, der sich zu einem farblosen Oele verdichtet; sein Geruch hat mit dem Bittermandelöle wenig Aehnlichkeit; man bemerkt ferner Ammoniak. Der Rückstand ist braun und enthält eine reichliche Menge kohlensauren Baryt.

Zusammensetzung des Amygdalins.

Die Analyse des Amygdalins ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden; man hat ganz besonders auf die Entfernung alles fetten Oeles, und auf die Schwierigkeit, alles Krystallwasser auszutreiben, Bedacht zu nehmen; das getrocknete Amygdalin zieht ferner mit grosser Begierde 2 bis $3\frac{1}{2}$ Proc. Krystallwasser wieder an. Es wurden folgende Resultate erhalten:

IV. 0,455 Amygd.	liefert.	0,835 Kohlens.	u.	0,247 Wasser	
II. 0,477	-	-	0,910	-	- 0,257
III. 0,5025	-	-	0,959	-	- 0,273
IV. 0,631	-	-	1,209	-	- 0,337
V. 0,421	-	-	0,806	-	- 0,226

Was den Stickstoff betrifft, so ist seine genaue Bestimmung bei diesem, so wie bei allen ähnlichen Körpern, deren Stickstoffgehalt sehr klein ist, beinahe unmöglich, selbst wenn man mit der grössten Vorsicht arbeitet; dies rührt unstreitig von der Schwierigkeit her, alle atmosphärische Luft aus dem Apparate zu entfernen, in welchem das Gemenge mit Kupferoxyd verbrannt wird, und da der hierdurch entstehende Fehler sich nicht auf eine grosse Menge Stickstoff vertheilt, so macht er stets einen bedeutenden Bruch von dem wahren Stickstoffgehalte aus, und fällt hierdurch um so mehr in die Augen.

0,850 Grm. Amygdalin lieferten bei 0° u. 28" Bar. 21,4 C. C.
Stickgas

0,772 - - - - - 20,8 C. C.

Hiernach enthält dieser Körper 3,32 bis 3,4 Proc. Stickstoff; wir haben in zwei anderen Analysen 3,7 und 4,2

4,2 Proc. gefunden, ein Gehalt, welcher jedenfalls zu hoch ist.

In der Analyse des amygdalinsäuren Baryts haben wir Mittel gefunden das Atomgewicht des Amygdalins festzusetzen, und den Stickstoffgehalt zu controliren; hiernach kann dieser Körper nicht über 3,069 Proc. Stickstoff enthalten. Legt man die letztere Zahl der Berechnung zu Grunde, so geben obige Analysen folgende Verhältnisse:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Stickstoff	3,069	3,069	3,069	3,069	3,069
Kohlenstoff	51,874	52,760	52,770	52,827	52,810
Wasserstoff	6,166	5,980	6,036	5,900	5,942
Sauerstoff	38,891	38,201	27,125	38,204	38,179

woraus sich folgende theoretische Zusammensetzung ergibt:

2 At. Stickstoff	177,036 =	3,069
40 - Kohlenstoff	3057,480 =	52,976
54 - Wasserstoff	336,949 =	5,835
22 - Sauerstoff	2200,000 =	38,135

1 At. Amygdalin 3771,465 = 100,000.

Nach dieser Zusammensetzung und nach dem Wassergehalt des krystallisirten Amygdalins ist hiernach:

1 At. Amygdalin	5771,465 —	89,509
6 - Wasser	674,880 —	10,491

1 At. kryst. Amygdalin 6446,345 100.

Wenn man das krystallisirte Amygdalin 18 Stunden über concentrirter Schwefelsäure stehen läßt, so verliert es 3,521 Proc., indem sich seine Durchsichtigkeit vermindert; dieser Verlust entspricht 2 Atomen Wasser. Das aus Weingeist von 80 bis 81 Proc. krystallisirte Amygdalin enthält, wie das über Schwefelsäure getrocknete, nur 4 Atome Wasser; aus absolutem Alkohol kry-

stallisirt, scheint es Alkohol in chemischer Verbindung zurückzuhalten, welcher übrigens durch Wärme leicht entfernt werden kann.

Mit ätzenden Alkalien gekocht, zerlegt sich das Amygdalin, wie schon erwähnt worden, in Amygdalinsäure und in Ammoniak; da wir den stärksten Beweis für die Richtigkeit der Zusammensetzung des Amygdalins in der Zusammensetzung seiner Zersetzungsproducte zu suchen hatten, so halten wir es für unerlässlich, die Analyse derselben hier folgen zu lassen.

Als Zersetzungs mittel des Amygdalins bedienten wir uns des Barytwassers, von dessen völliger Reinheit, Abwesenheit von Kalk etc, wir durch besondere Versuche uns Gewissheit verschafft hatten.

Zusammensetzung der Amygdalinsäure.

Amygdalin löst sich in der Kälte in Barytwasser ohne Zersetzung auf. Beim Erhitzen, hauptsächlich beim Sieden, entwickelt sich, wenn die Luft abgeschlossen ist, ohne dass die Durchsichtigkeit und Farblosigkeit der Flüssigkeit leidet, reines Ammoniak, und sonst kein anderes Product. Kocht man beim Zutritt der Luft, so erzeugt sich durch die Einwirkung der Kohlensäure derselben ein geringer Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

Nachdem man die Mischung etwa eine Viertelstunde im Sieden erhalten hat, ist die Zersetzung vollendet; alle Zeichen von Ammoniakentwicklung verschwinden.

Leitet man jetzt durch die noch heisse Flüssigkeit einen Strom kohlensaures Gas, so schlägt sich der freie Baryt vollständig nieder, und man hat nach dem Filtriren eine neutrale und reine Auflösung von amygdalinsau rem Baryt.

Dieses Salz lässt sich nicht in regelmäßiger Form erhalten; beim Abdampfen seiner Auflösung erhält man eine gummiartige Masse, welche bei 140° Wasser verliert, und bei höherer Temperatur, welche bis auf 190°

ohne Zersetzung des Salzes gesteigert werden kann, weiß und porcellanartig wird; in diesem Zustande läßt es sich leicht in feines Pulver reiben, welches übrigens mit grobser Begierde 4 bis 7 Proc. Wasser aus der Luft anzieht. Bei 190° getrocknet, gaben:

1,089	amygdalinsaurer Baryt	0,234	schwefelsauren Baryt	
1,002	-	-	0,182	kohlensauren
1,011	-	-	0,185	-

Das Atomgewicht des amygdalinsauren Baryts ist:

Nach der ersten Analyse	6783,37
Nach der zweiten	6790,00
Nach der dritten	6743,10

Im Mittel 6772,16.

Durch die Verbrennung mit Kupferoxyd wurden aus dem nämlichen wasserfreien Salz erhalten:

I.	0,613 Grm. Baryts.	lief.	0,969 Grm. Kohlens.	u.	0,280 W.
II.	0,716	-	-	1,131	-
III.	0,668	-	-	1,068	-
IV.	0,7235	-	-	1,148	-

Für 100 Theile Barytsalz giebt:

die erste Analyse	158,07	Kohlensäure u.	45,64	Wasser
die zweite	158,1	-	45,53	-
die dritte	158,6	-	45,60	-
die vierte	159,89	-	45,209	-

Bei der Verbrennung des Barytsalzes mit Kupferoxyd ist kohlensaurer Baryt zurückgeblieben, dessen Kohlenstoff mit in Rechnung gebracht werden muß. Nach den vorhergegangenen Bestimmungen hinterlassen 100 Th. trocknes Barytsalz 18,17 kohlensauren Baryt, welche 4,08 Kohlensäure enthalten.

Im Ganzen liefern mithin, die höchste Kohlenstoffbestimmung als die richtigste angenommen, 100 Th. Salz $159,89 + 4,08 = 163,96$ Kohlensäure.

Wenn man nun das gefundene Atomgewicht der Be-

rechnung der theoretischen Zusammensetzung zu Grunde legt, so ergeben sich folgende Verhältnisse:

		In 100 Th.	Gefunden.
40 At.-Kohlenstoff	3057,480	45,519	45,335
52 - Wasserstoff	324,469	4,814	5,029
24 - Sauerstoff	2400,000	35,466	36,458
1 - Baryt	956,880	14,199	14,178

1 At. Amygds. Baryt 6738,829.

Was den Kohlenstoff betrifft, so läßt sich über die Richtigkeit der Anzahl der Atome desselben in einem Atome Salz kein Zweifel hegen; die Kohlensäure, welche nach dem Verbrennen desselben zurückgeblieben ist, verhält sich zu der erhaltenen, wie 4,08 : 159,89, d. i. wie 1 : 39; es ist also klar, daß 40 Atome Kohlenstoff darin enthalten seyn müssen.

Der Fehler in der Wasserstoffbestimmung beträgt 0,2 bis 0,23 Proc., und dieses ist, wie Jeder, der in dergleichen Analysen einige Erfahrung hat, weiß, die Gränze der Genauigkeit, die man erreichen kann; es ist unmöglich, die Mischung in der Verbrennungsröhre absolut von aller hygroskopischer Feuchtigkeit zu befreien; es ist eben so schwierig, ein Salz, welches das Wasser hartnäckig zurückhält, *vollkommen* trocken zu erhalten. Daher erklärt sich denn der Ueberschuß von Wasser, welcher in guten Analysen 5 bis 6 Milligrammen beträgt. Wir bemerken dies aus dem Grunde, weil dieser Fehler auf eine Säure von so ungewöhnlich hohem Atomgewichte berechnet in dem nämlichen Verhältnisse sich multiplicirt, als die Zahl, welche das Atomgewicht ausdrückt, größer ist, als die Anzahl der Milligramme der Substanz, die man der Analyse unterworfen hat. Z. B. 100 Th. amygdalinsaurer Baryt sollen liefern 43,326 Wasser; es ist aber im Maximo 45,69 und im Minimo 45,209 Wasser, also im ersten Falle 2,37, im andern 1,889 Milligramme zu viel erhalten worden; das letztere

macht, auf 6738,829 Barytsalz berechnet, 127,2808 Wasser aus, d. h. über ein Atom Wasser, oder die darin enthaltenen 2 At. Wasserstoff aus. (Man sehe: Handwörterbuch der Chemie, von Poggendorff und Liebig, Artikel: »Organische Analyse.«)

Aus der Analyse des amygdalinsäuren Baryts ergeben sich für die Zusammensetzung der darin enthaltenen Säure folgende Verhältnisse:

		In 100.
40 At. Kohlenstoff	3057,490	52,879
52 - Wasserstoff	324,469	5,613
24 - Sauerstoff	2400,000	41,508
<hr/>		
1 At. Amygdalinsäure	5781,549.	

Wir haben gesucht aus der Quantität von amygdalinsäurem Baryt, welche man aus einer bekannten Menge Amygdalin erhält, das Atomgewicht des Amygdalins zu bestimmen, um damit die Zusammensetzung des letzteren zu controliren, welche sonst, da dieser Körper, außer mit Wasser, keine Verbindung eingeht, in der Form, wie wir sie früher gegeben haben, unverbürgt dasteht.

Man löste zu diesem Zwecke eine abgewogene Menge wasserfreies Amygdalin in reinem Barytwasser auf, kochte diese Auflösung so lange, als noch eine Spur von entweichendem Ammoniak durch Kurkumapapier bemerkbar war, leitete, um den überschüssigen Baryt zu entfernen, kohlen-saures Gas hindurch, kochte die Flüssigkeit, um den gebildeten sauren kohlen-sauren Baryt zu zersetzen, und dampfte die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit bis zur Trockne ab. Der trockne Rückstand wurde so lange in einer Temperatur von 180° bis 190° erhalten, als noch eine Gewichtszunahme bemerklich war. Auf diese Art lieferten 1,357 Grm. Amygdalin 1,592 amygdalinsäuren Baryt. Wenn man nun hieraus berechnet, wie viel Amygdalin erforderlich ist, um 6738,829 = 1 At. amygdalinsäuren Baryt zu bilden, so erhält man 5744,09,

und diese Zahl muß 1 At. Amygdalin ausdrücken; das berechnete Atomgewicht ist nun 5771,465, und beide Zahlen sind einander nahe genug, um über die Richtigkeit des letzteren jeden Zweifel zu verbannen.

Die Amygdalinsäure erhält man leicht durch vorsichtiges Fällen des Barytsalzes vermittelst verdünnter Schwefelsäure; es ist eine schwach saure Flüssigkeit, die im Wasserbade zu einem Syrup, zuletzt zu einer gummiartigen Masse austrocknet. Läßt man die concentrirte Säure längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so bemerkt man Spuren von Krystallisation; sie zieht aus der Luft mit Begierde Feuchtigkeit an, und zerfließt; ist in kaltem und kochendem absoluten Alkohol unlöslich, in wässrigem löst sich eine kleine Quantität; sie ist ebenfalls unlöslich im Aether.

Wenn man die Säure mit fein gepulvertem Manganhypoxyd kocht, so erleidet sie keine Veränderung; setzt man aber der Mischung etwas Schwefelsäure zu, so geht bei der Destillation Ameisensäure, Kohlensäure und Bittermandelöl über, und die Bildung des letzteren scheint zu beweisen, daß dieser Körper auch in dieser Säure fertig gebildet vorhanden ist.

Die nämliche Zersetzung erleiden alle amygdalinsäuren Salze. Keines von denen, die wir darzustellen suchten, ist unlöslich oder schwerlöslich, bis auf ein Bleisalz, was man erhält, wenn man eine Auflösung eines anderen löslichen amygdalinsäuren Salzes mit essigsäurem Bleioxyd vermischt, und einen Ueberschuß von Ammoniak zusetzt. Man erhält einen weißen Niederschlag, der sich aber beim Auswaschen nach und nach auflöst; da er, auch mit aller Vorsicht ausgewaschen, eine bemerkliche Menge kohlensaures Bleioxyd enthielt, so wurde seine Zusammensetzung nicht weiter untersucht.

Bei der Fällung von Barytsalz mit schwefelsäurem Silberoxyd fiel der gebildete schwefelsäure Baryt mit brau-

ner Farbe nieder, welche noch dunkler wurde, wenn man die Mischung erwärmte; sie rührte von metallischem Silber her. Man bemerkte hierbei einen eigenthümlichen Geruch, welcher mit dem der Ameisensäure einige Aehnlichkeit hatte.

Die Zusammensetzung des Amygdalins und die der Amygdalinsäure bestätigen sich wechselsweise, und aus den Formeln, zu denen wir gelangt sind, läßt sich die Bildung der letzteren leicht entwickeln. Die Amygdalinsäure enthält 2 At. Sauerstoff mehr und 2 At. Wasserstoff weniger als wie das Amygdalin; fügt man den Bestandtheilen der Amygdalinsäure 2 At. Wasser hinzu und nimmt 2 At. Ammoniak hinweg, so bleibt 1 At. Amygdalinsäure:



Wenn man sich das Amygdalin als eine Verbindung denkt von Blausäure $\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2$ mit einem anderen Körper $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{O}_{22}$, und man nimmt an, daß durch die Einwirkung des Alkalis die Blausäure, bei Hinzutreten von 3 At. Wasser, in Ammoniak und Ameisensäure zerfallen wäre, so würde Amygdalinsäure als aus Ameisensäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$ und dem Körper $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{O}_{22}$ zusammengesetzt betrachtet werden können, von welcher Verbindung die Basen 1 At. Wasser abscheiden.



Nachdem wir in dem Vorhergehenden alles auf die Zusammensetzung des Amygdalins bezügliche auseinander gesetzt haben, wollen wir nun die merkwürdige Zersetzung näher betrachten, welche das Amygdalin durch die Einwirkung des Emulsins erfährt.

Wirkung des Emulsins auf Amygdalin.

Wenn man eine Auflösung von Amygdalin mit einer Emulsion von süßen Mandeln zusammenbringt, so bemerkt man augenblicklich den eigenthümlichen Geruch

der Blausäure, welcher noch zunimmt, wenn man die Mischung gelinde erwärmt. Versetzt man die Flüssigkeit mit einem Eisensalz, fügt Ammoniak und sodann Salzsäure hinzu, so läßt sich die Gegenwart der Blausäure aus dem entstehenden Berlinerblau noch deutlicher nachweisen. Wenn diese Mischung nun zum Sieden erwärmt wird, so wird die Flüssigkeit dick, kleisterähnlich, und mit den Wasserdämpfen destillirt eine reichliche Menge blausäurehaltiges Bittermandelöl über. Dasselbe findet mit einer Emulsion von bitteren Mandeln statt, der man kein Amygdalin zugesetzt hat.

Aus diesem Versuche geht hervor, daß in dem Augenblick, in welchem das Emulsin der Mandeln durch Hinzutreten von Wasser auflöslich wird, eine Zersetzung des Amygdalins erfolgt.

Wir haben durch Zusammenbringen des Amygdalins mit dem vegetabilischen Eiweiß der Erbsen, Bohnen und einer großen Zahl verschiedener Pflanzensäfte, selbst mit dem Laab des Kälbermagens die nämliche Zersetzung hervorzubringen gesucht, aber in keinem einzigen Falle hat es eine Veränderung erfahren, woraus zu folgen scheint, als ob diese Wirkung dem Eiweiß der Mandeln allein angehöre.

Um die Wirkung des Emulsins genauer, als wie es durch eine Emulsion von Mandeln geschehen kann, studiren zu können, haben wir die Mandeln von allem fetten Oel durch Behandlung mit Aether befreit; man weiß, daß der Rückstand sich beinahe gänzlich im Wasser auflöst, und eine farblose schwach opalisirende Flüssigkeit bildet; über 60° bis 70° erhitzt, trübt sie sich bekanntlich, und bei 100° gerinnt sie zu einem dicken kleisterartigen Coagulum, welches seine Auflöslichkeit im Wasser damit verloren hat. Diese Flüssigkeit, wir nennen sie *Emulsinauflösung*, erlitt, als man eine gewisse Portion Amygdalin in der Kälte darin auflöste, dem Anschein nach keine Veränderung; nur der starke Geruch

nach Blausäure, der sich augenblicklich entwickelte, gab die vorgegangene Zersetzung zu erkennen; sie wurde etwas mehr opalisirend, es schied sich aber kein ätherisches Oel ab. Bei der Destillation dieser Auflösung wurde aber, wie bei Anwendung einer Emulsion, eine reichliche Quantität ätherisches Oel gewonnen, wobei das Emulsin in dicken weissen Flocken geraun. Weder durch die Vermehrung des Amygdalins noch der Emulsinauflösung konnte eine Abscheidung von Oel in der Kälte bewirkt werden; es ist demnach klar, daß die Zersetzung des Amygdalins eine gewisse Gränze haben muß über welche hinaus keine weitere Veränderung erfolgt. Wir haben gefunden, daß für dieselbe Quantität Emulsinauflösung bei ungleichen Mengen Amygdalin, die man ihr zugesetzt hatte, die Menge des durch Destillation zu erhaltenden ätherischen Oels sehr nahe gleich war, daß man also aus der Menge Amygdalin keineswegs eine entsprechende Menge mehr Oel bekam.

Wurde zu zwei gleichen Mengen Amygdalin eine ungleiche Menge Emulsinauflösung gesetzt, so bekam man, je nach dem Verhältniß der letzteren, eine grössere Ausbeute an Oel. Hieraus schien hervorzugehen, daß die Quantität des Oels, mithin die Menge des zersetzten Amygdalins, von der Menge des Emulsins abhängig sey. Allein sehr bald überzeugten wir uns von der Unrichtigkeit dieses Schlusses; wir bemerkten nämlich, daß die Menge des ätherischen Oels von zwei an Gehalt gleichen Mischungen bis zu einem gewissen Grade in der einen ebenfalls zunahm, welche mit Wasser verdünnt worden war.

Die Menge des Wassers ist demnach eine Bedingung zur Zersetzung des Amygdalins, und da sich, wie schon bemerkt, auf keinerlei Weise ohne Destillation aus diesen Mischungen Oel abschied, so scheint die Auflöslichkeit des Oels in der Flüssigkeit, worin die Zersetzung vor sich geht, die Gränze der Zersetzung des

Amygdalins zu bedingen. Wenn also weniger Wasser vorhanden ist, als das sich abscheidende Oel zu seiner Auflösung bedarf, so bleibt Amygdalin unzersetzt.

Wir haben ferner gefunden, daß von zwei Mischungen von Amygdalin mit Emulsinauflösung von der einen, wenn sie sogleich nach der Auflösung des ersteren destillirt wird, weniger Oel erhalten wurde, als von der andern, die man 5 bis 6 Stunden einer Temperatur von 30° bis 40° in einem verschlossenen Gefäße ausgesetzt hatte.

Ein gewisser Zustand des Emulsins ist auf die Zersetzung des Amygdalins von dem entscheidendsten Einfluß.

† Eine Emulsion von süßen Mandeln, welche man zum Sieden, also bis zur Coagulation des Emulsins, erhitzt hat, bringt in der Auflösung des Amygdalins nicht die geringste Aenderung hervor; eben so wenig Wirkung zeigt eine durch Sieden veränderte Emulsinauflösung.

Wenn man getrocknete und fein pulverisirte bittere Mandeln in kochendes Wasser schüttet und destillirt, so erhält man ebenfalls keine Spur von flüchtigem Oel. Demnach wird die Zersetzung nur durch Emulsin in dem auflöslichen Zustand hervorgebracht, in welchem es in den Mandeln enthalten ist.

Man weiß, daß eine Emulsinauflösung durch Weingeist in dicken weißen Flocken gefällt wird. Diese Flocken lösen sich in kaltem Wasser, selbst wenn sie vorher getrocknet waren, leicht und vollständig wieder auf, und diese Auflösung besitzt ganz die nämliche Wirkung auf das Amygdalin, wie eine frische Emulsinauflösung.

Diese merkwürdige Eigenschaft des Emulsins wird demnach durch kalten Alkohol nicht aufgehoben. Gepulverte bittere Mandeln kann man von allem Amygdalin durch Digestion mit Weingeist in der Kälte vollkommen befreien, in der Art, daß der Rückstand, mit Wasser befeuchtet, nicht mehr den geringsten Geruch nach Blausäure mehr entwickelt. Wenn nun die weingeistige

Flüssigkeit von allem Alkohol durch Destillation befreit wird, und man bringt die rückständige Flüssigkeit mit den ausgewaschenen Mandeln zusammen, so entsteht sogleich Geruch nach Blausäure, und durch Destillation erhält man ätherisches Oel. Werden aber die bittern Mandeln mit kochendem Weingeist behandelt, so hat der Rückstand die Fähigkeit, das Amygdalin zu zersetzen, verloren; eine Erfahrung, welche schon die HH. Robiquet und Boutron-Charlard gemacht haben.

Diese Versuche beweisen, wie wir glauben, zur Genüge, daß das Amygdalin in den bittern Mandeln fertig gebildet enthalten seyn muß, und daß Hrn. Robiquet kein flüchtiges und ungreifbares Princip entgangen ist, auf dessen Vorhandenseyn oder Entweichen die Bildung des flüchtigen Oels beruht.

Bittermandelöl und Blausäure sind nicht allein die einzigen Producte der Zersetzung des Amygdalins. Wir haben Emulsin, welches aus der wässrigen Auflösung durch Weingeist gefällt und sorgfältig ausgewaschen worden war, in Wasser gelöst, und diese Auflösung an einen warmen Ort gestellt; es wurden derselben nach und nach in kleinen Portionen Amygdalin zugesetzt, bis man bei dem letzten Zusatz keinen Geruch nach Blausäure mehr bemerkte. Nachdem man etwa in einem Zeitraume von 8 Tagen das zehnfache Gewicht des Emulsins an Amygdalin damit zusammengebracht hatte, schien alle Zersetzung aufzuhören; nachdem durch Verdampfung der Flüssigkeit in sehr gelinder Wärme aller Geruch aufs Vollständigste verschwunden war, hatte man eine syrupdicke Flüssigkeit, welche rein süß schmeckte, und zwar betrug die Menge des eingetrockneten Rückstandes zum wenigsten das Vierfache des angewendeten Emulsins.

Wir haben diesen Versuch auf das Sorgfältigste wiederholt: stets war die Erzeugung des Zuckers das Resultat dieser sonderbaren Zersetzung; wenn der syrupdicke Rückstand eine Zeit lang stehen gelassen wurde,

so bildete er kleine harte Krystalle, so daß es demnach scheint, als ob die hier gebildete Zuckerart nichts anderes war als gewöhnlicher Rohrzucker. Wenn man den mit Wasser wieder aufgelösten Rückstand mit etwas Hefe versetzte, so gerieth er in eine stürmische Gährung, und aus der gegohrenen Flüssigkeit gelang es uns, Weingeist durch Destillation abzuschcheiden. Die Bildung desselben reicht hin, um die Thatsache der Bildung oder Abscheidung von Zucker außer Zweifel zu stellen.

Außer dem Zucker wird aber noch eine andere Substanz gebildet, vielleicht noch zwei, über deren Natur wir zu keinem genügenden Aufschluß gelangt sind.

Die nach Zerstörung des Zuckers durch Gährung übrig bleibende Flüssigkeit reagirt aber stark sauer, und diese Reaction rührt nicht von Essigsäure oder einer anderen flüchtigen Säure her; sie wird ferner, bei einiger Concentration von Weingeist, in dicken weißen Flocken gefällt, welche kein Emulsin mehr waren, da sie, im Wasser gelöst, auf Amygdalin keine Wirkung hatten: nach allen ihren Eigenschaften kommt diese Materie mit dem Gummi überein. Wir glauben sie als verändertes Emulsin betrachten zu müssen. Die geringe Menge Emulsin, welche verhältnißmäßig erforderlich ist, um das Zerfallen des Amygdalins in die erwähnten Producte herhorzubringen, so wie der ganze Vorgang dieser Zersetzung zeigen, daß man es mit keiner gewöhnlichen chemischen Wirkung hiebei zu thun habe; eine gewisse Aehnlichkeit besitzt sie mit der Wirkung der Hefe auf den Zucker, welche Berzelius einer eigenthümlichen Kraft, der katalytischen Kraft, zuschreibt.

Die ganze Entwicklung der Zersetzung läßt sich nur durch eine neue und genaue Untersuchung des Emulsins und der anderen neben der Blausäure, dem Benzoylwasserstoff und dem Zucker entstehenden Producte des Amygdalins erwarten: eine Untersuchung, die uns aber mehr Schwierigkeit dargeboten hat, als wir anfangs glaubten,

so dafs wir uns vorläufig mit der Bekanntmachung des Gefundenen begnügen mufsten; vielleicht dafs hierdurch auch andere Chemiker bestimmt werden, sich mit diesen Gegenständen zu beschäftigen.

Nach seiner Zusammensetzung enthielt das Amygdalin die Bestandtheile von:

	N.	C.	H.	O.
2 At. Blausäure	2	2	2	
2 - Bittermandelöl		28	24	4
1 - Zucker		6	10	5
2 - Ameisensäure		4	4	6
7 - Wasser			14	7
	2	40	54	22.

Man weifs, dafs die Blätter des Kirschlorbeers, wenn man sie der Destillation unterwirft, ein Oel und ein destillirtes Wasser von dem nämlichen Gehalt an Blausäure und Benzoylwasserstoff liefern, als wie die bittern Mandeln, und es lag mithin sehr nahe, zu untersuchen, ob diese Producte in einer ähnlichen Form darin enthalten wären. Wir haben eine beträchtliche Menge Blätter unzerschnitten mit Alkohol digerirt und zuletzt gekocht, und erhielten eine grüne Lösung, während die Blätter braun wurden; bei der Destillation lieferte die weingeistige Flüssigkeit ein Destillat, welches nach Blausäure roch, aber es gelang nicht, Amygdalin daraus krystallisirt zu erhalten. Wenn man den Auszug bis zur Entfernung alles Weingeistes verdampfte, und ihn jetzt mit einer Emulsion von süfsen Mandeln vermischte, so entstand sogleich Geruch nach Blausäure, und bei der Destillation ging Benzoylwasserstoff und Blausäure über. Diese Erfahrung macht die Existenz von Amygdalin in den Blättern des Kirschlorbeers wahrscheinlich; durch welche Materie aber hierin seine Zersetzung bedingt wird, mufs weiteren Versuchen überlassen bleiben.

Die Bildung des ätherischen Senföls steht in sehr

inniger Berührung zu der des Bittermandelöls; man weiß, daß der vom fetten Oel befreite Samen keinen Geruch besitzt; daß die Gegenwart von Wasser auf seine Entstehung einen entschiedenen Einfluß hat; daß die Samen, mit Weingeist behandelt, die Fähigkeit, flüchtiges Oel zu liefern, verlieren; in dieser Beziehung wäre eine nähere Untersuchung von großem Interesse.

Wir halten es für wahrscheinlich, daß es für *Asparagin*, *Caffein*, *Harnstoff* ähnliche Körper giebt, welche sich zu denselben ähnlich verhalten, wie das Emulsin zu dem Amygdalin; Jeder, der sich mit der Darstellung derselben beschäftigt, hat sicher, wie wir, die Erfahrung gemacht, daß bei veränderten Darstellungsweisen, diese Stoffe unter den Händen verschwinden, ohne daß ihre Gegenwart in einem der anderen Producte nachweisbar ist.

XI. *Vorschlag zur Einführung eines neuen Arzneimittels anstatt des destillirten Kirschlorbeer- und Bittermandelwassers;*

von F. Wöhler und J. Liebig.

Das destillirte Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser werden in der neueren Zeit als sehr wichtige Arzneimittel betrachtet, und von den Aerzten in zahllosen Fällen mit Erfolg als die passendste Form anstatt der medicinischen Blausäure angewendet. Es herrschen übrigens unter den Aerzten manche Vorurtheile hinsichtlich der Identität beider Wässer, namentlich wird von vielen das Kirschlorbeerwasser dem Bittermandelwasser, als in seiner Wirkung, und mithin in seinem Gehalte constanter, vorgezogen. Dieß beruht aber lediglich in einer Verschiedenheit, welche das Bittermandelwasser durch die Art seiner Darstellung erst erhält.

Jeder Apotheker, welcher sich mit der Darstellung des Bittermandelwassers beschäftigt hat, weiß, mit welchen Schwierigkeiten die Destillation der Bittermandelkleie mit Wasser verbunden ist. Bei der ersten Einwirkung des Feuers quillt die Bittermandelkleie, welche den Boden der Blase bedeckt, zu einer kleisterartigen Masse auf, welche die Mittheilung der Wärme an die oberen Schichten verhindert; dieß geht selbst so weit, daß der untere Theil braun und angebrannt ist, während die obere Flüssigkeit noch nicht siedet. Wenn nun zuletzt durch fortgesetzte Erneuerung die Temperatur bis zum Sieden der oberen Schichten gestiegen ist, so mengen sich die unteren Schichten von viel höherer Temperatur mit den oberen, es entsteht eine ausnehmend rasche und starke Dampfbildung, welche ein plötzliches Steigen der Masse zur Folge hat. Die flüchtigeren Bestandtheile des destillirten Wassers entwickeln sich in so großer Menge, daß sie auch durch die besten Kühlapparate nicht verdichtet werden können; man sieht dieß leicht daran, daß sich die Dämpfe an der Oeffnung der Kühlröhre in diesem Zeitpunkte anzünden lassen und mit großer leuchtender Flamme verbrennen.

Alle Erfahrungen zeigen, daß die ersten Producte der Destillation am reichsten an Blausäure sind, und diese gehen in den meisten Fällen bei der Darstellung zum großen Theil verloren.

Robiquet und Boutron-Charlard haben durch ihre Versuche (*Ann. de chim. et de phys.* T. XLIV p. 366) gezeigt, daß der Cyan- oder Blausäuregehalt in demselben Verhältniß abnimmt, als die Destillation vorwärts schreitet; das zuerst übergehende Wasser ist farblos und klar, und enthält die größte Menge Oel, das später kommende ist unklar und milchig, und enthält nur wenig Oel; sie haben bemerkt, daß das letztere Destillat augenblicklich klar wird, wenn man es mit dem blausäurereichen ersten mischt, und dieß scheint darzu-

thun, daß die Blausäure oder der cyanhaltige Körper, welcher ein Bestandtheil dieser destillirten Wässer ist, die Auflöslichkeit des Oels im Wasser in hohem Grade befördert.

Von diesem Mangel an dem cyanhaltigen Bestandtheil rührt es denn auch her, daß das Bittermandelwasser in sehr vielen Apotheken, frisch bereitet, unklar und milchig ist, daß es ferner brandig riecht und schmeckt.

Allen diesen Unannehmlichkeiten entgeht man, wenn, anstatt der bittern Mandeln, Kirschlorbeerblätter genommen werden. Bei diesen geht die Destillation mit noch größserer Leichtigkeit von statten, als bei andern destillirten Wässern; die Blätter haben eine lederartige Beschaffenheit, und verhindern in keiner Weise die Erwärmung des Wassers in der Blase, und die flüchtigen und wirksamen Producte kommen nicht auf einmal und vor den Wasserdämpfen, sondern gleichzeitig mit denselben in die Kühlröhre, wo sie mit Leichtigkeit verdichtet werden. Wenn aber die Bittermandelkleien mit aller Sorgfalt und mit Vermeidung aller störenden Einflüsse destillirt werden, wenn die Destillation z. B. durch Wasserdämpfe geschieht, die man in die Blase zu der Bittermandelkleie strömen läßt, so erhält man ein destillirtes Wasser, absolut von der nämlichen Beschaffenheit und Eigenschaften, als wie das aus Kirschlorbeerblättern; allein ein solcher Apparat steht nur wenigen Apothekern zu Gebote, und unter diesen Verhältnissen läßt sich den Erfahrungen aller Aerzte, welche dem Kirschlorbeerwasser den Vorzug geben, schwerlich etwas entgegensetzen, da es, wie wir eben gezeigt haben, allerdings diesen Vorzug verdient.

Die Aerzte sind aber völlig im Irrthum, wenn sie diese Verschiedenheit, welche lediglich von der Darstellung abhängig ist, in einer anderen Zusammensetzung beider Wässer suchen, das heist z. B. darin, daß in dem Kirschlorbeerwasser Bestandtheile wären, die in dem Bitter-

ter-

termandelwasser fehlen; und diese Meinung ist sehr verbreitet. Wenn aber zwei Materien, den mannigfaltigsten Zersetzungsprocessen unterworfen, unter allen Umständen die nämlichen Producte liefern, so muß daraus geschlossen werden, daß die Substanzen, aus denen sie hervorgingen, identisch sind. Wenn man aber zwei gesättigte Lösungen von Bittermandelöl und Kirschlorbeeröl in Wasser bereitet, so bekommt man aus beiden Benzoesäure, und die Zersetzungsproducte, welche durch die Einwirkung von Chlor auf Cyan oder Blausäure gebildet werden; dampft man beide Auflösungen mit einem Ueberschuß von Salzsäure ab, so erhält man Mandelsäure und Salmiak; versetzt man die Lösungen mit Kali, so bekommt man aus beiden gleiche Mengen von Benzoin und Cyankalium, und so verhalten sie sich unter allen Umständen gleich, mit welchen Materien man sie auch zusammenbringen mag, und ganz wie Auflösungen des Oels in Wasser verhalten sich auch die durch Destillation erhaltenen Wässer, so wie man sie aus bittern Mandeln oder Kirschlorbeerblättern direct darstellt, vorausgesetzt, daß beide vollkommen mit Oel gesättigt sind, oder aus Wässern, aus denen sich Oel in der Ruhe abgeschieden hat.

Die Identität beider destillirten Wässer als entschieden angenommen, entstehen andere nicht minder wichtige Fragen. Zur Darstellung dieser Wässer werden in der Pharmacopoe bestimmte Mengen Kirschlorbeerblätter oder bittere Mandeln vorgeschrieben; es ist nun durchaus unbekannt, ob der Gehalt an den wirksamen Bestandtheilen bei den Kirschlorbeeren zu allen Jahreszeiten gleich ist, und man weiß mit Bestimmtheit, daß, seit der Zeit, wo das Bittermandelöl als Parfümerieartikel in den Handel gebracht wurde, und die bittern Mandeln also seltener und theurer geworden sind, in dem nämlichen Verhältniß eine Verfälschung der bittern Mandeln mit Pfirsichkernen oder mit süßen Mandeln ge-

wöhnlich geworden ist; dieß geht so weit, daß man oft unter einem Pfunde bitterer 2 bis 3 Unzen süße ausscheiden kann. Man sieht hierin eine neue Ursache, warum das destillirte Bittermandelwasser, zu verschiedenen Zeiten und an anderen Orten bereitet, in seinem Gehalte und seiner Wirkung ungleich werden muß. Dieser Umstand sollte, streng genommen, an und für sich schon veranlassen, das Bittermandelwasser als Arzneimittel zu verlassen. Allein bei beiden Wässern kommen noch andere Umstände in Betracht, welche die Ueberzeugung von der Beständigkeit in der Wirkung derselben schwächen müssen.

Es ist eine bekannte Erfahrung, daß der Cyan- oder Blausäuregehalt in dem Grade abnimmt, als es älter wird; daß diese Veränderung vor sich geht, sowohl in hermetisch verschlossenen als in Gefäßen, worin es von Zeit zu Zeit mit Luft in Berührung kommt. Geiger erhielt z. B. (Ann. der Pharmacie, Bd. XIII S. 201 und 207) aus 3 Unz. frisch bereitetem Bittermandelwasser $16\frac{1}{8}$ Gran Cyansilber; nach drei Wochen hingegen aus der nämlichen Quantität nur $14\frac{1}{4}$; wir haben aus 3 Unzen destillirten Bittermandelwassers, vier Wochen nach seiner Bereitung, nur $9\frac{1}{2}$ Gran Cyansilber, und aus derselben Quantität Kirschlorbeerwasser, welches sechs Wochen alt war, 12 Gran Cyansilber erhalten.

Obwohl man zugeben muß, daß ein Theil der Wirkung dieser Wässer auf dem Gehalte derselben an Bittermandelöl beruht, so kann auf der anderen Seite nicht geläugnet werden, daß der Gehalt an Blausäure, einer Substanz, die auch in den kleinsten Dosen eine höchst energische Wirkung auf den Organismus äußert, auf die medicinische Anwendung derselben von dem entscheidendsten Einfluß seyn muß. Wenn nun die Menge dieser Materie in einem Arzneimittel in einem so großen Verhältniß wechselt, wie alle Erfahrungen darthun,

so muß dieß, wie wir glauben, das Vertrauen zu diesem Arzneimittel vermindern.

Wir haben nun in der vorhergehenden Abhandlung dargethan, daß das Amygdalin, in Berührung mit dem Emulsin von süßen Mandeln, augenblicklich in Blausäure und Bittermandelöl zerfällt, wenn die Menge des vorhandenen Wassers hinreicht, um das gebildete Bittermandelöl in 60 bis 65 Theilen Wasser aufzulösen; aus der Zusammensetzung des Amygdalins geht hervor, daß 17 Gran dieses Körpers, mit Emulsin zusammengebracht, 1 Gran wasserfreie Blausäure und nahe 8 Gran Bittermandelöl liefern.

Vergleichen wir nun den Gehalt an Blausäure in einem Bittermandelwasser, welches unter allen Bedingungen bereitet war, die den stärksten Gehalt an wirksamen Bestandtheilen verbürgen, mit dem Amygdaliningehalt der bittern Mandeln, und mit der Auflöslichkeit des Oels in dem Wasser, so finden wir in unseren Versuchen mit denen von Geiger eine merkwürdige Uebereinstimmung, und man weiß, daß Geiger in dieser Art von Arbeiten stets Autorität bleiben wird. Er destillirte von 2 Pfund bittern Mandeln (siehe die angeführte Abhandlung, dritter Versuch, S. 200), nach vorhergegangener zwölfstündiger Digestion mit kaltem Wasser, in einem Chlorcalciumbade mit vortrefflicher Abkühlung, 2 Pfund ab. Aus dem ersten Destillate schieden sich bei $1\frac{1}{2}$ Drachmen Oel aus, die sich in dem später kommenden, nach 12 Stunden, lösten; 4 Unzen dieses Wassers lieferten $21\frac{1}{2}$ Gran an Cyansilber, 32 Unzen, mithin 172 Gran Cyansilber, entsprechend 33,4 Gran Blausäure.

Wir erhielten aus 2 Pfund bittern Mandeln, von Frankfurt bezogen, 240 Gran vollkommen reines, und in den Mutterlaugen eine gleiche Menge weniger reines Amygdalin; aus Maudeln, die in Göttingen behandelt wurden, erhielt man aus der gleichen Menge nahe an

600 Gran Amygdalin, reines und weniger reines zusammen genommen.

Die oben erwähnten 33,4 Gran wasserfreie Blausäure entsprechen mithin 567 Gran Amygdalin in den Mandeln; diese würden 267 Gran flüchtiges Oel geliefert haben, welches zu seiner Auflösung 60 Mal so viel, nämlich 16020 Gran, oder 33 Unzen und 180 Gran Wasser bedarf. In Geiger's Versuchen war das Wasser mit Oel übersättigt, also nicht Wasser genug zu seiner Auflösung vorhanden, das Oel verschwand erst nach 12 Stunden; man weiß aber, daß schon in dieser kurzen Zeit die Auflösung des Oels auf einer Veränderung beruht.

Wenn man demnach 567 Gran Amygdalin in so viel einer Emulsion von süßen Mandeln aufgelöst hätte, daß das Gesamtgewicht von beiden 32 Unzen beträgt, so würde man eine Flüssigkeit haben, absolut von derselben Stärke oder Gehalt an Blausäure und Bittermandelöl, wie das Aqua amygdalarum amararum der preussischen Pharmacopoe. Wir hegen die Ueberzeugung, daß in dieser Form dieses Arzneimittel an allen Orten stets von derselben Beschaffenheit und Wirksamkeit zu erhalten ist, und daß die Aerzte, welche wir der Wichtigkeit des Gegenstandes halber zu vergleichenden Versuchen einladen, unter allen Umständen auf eine constante Wirkung werden rechnen dürfen.

Wir glauben übrigens nicht, der Veränderlichkeit der Mandelemulsion durch die Zeit wegen, daß es gut seyn würde, dieses Arzneimittel in der angegebenen Weise vorrätbig zu halten, sondern halten es für viel zweckmäßiger, es jedesmal nach der Verordnung des Arztes frisch bereiten zu lassen; eine Arbeit, die in einigen Minuten geschehen kann, so daß, wenn der Arzt 1 Unze Bittermandel- oder Kirschchlorbeerwasser verschreiben will, er sich dazu der folgenden Vorschrift bedient:

℞. Amygdal. dulcium ʒij

fiat emuls. l. a.

in colatura ʒj

solve

Amygdalini Gr. 17

D.

Wenn man den Gehalt des frisch bereiteten Bittermandel- oder Kirschlorbeerwassers mit dem Blausäuregehalt der medicinischen Blausäure vergleicht, so ergibt sich auf eine beinahe handgreifliche Weise die Ursache der energischeren Wirkung der ersteren. In einer Unze des genannten frisch bereiteten Wassers ist etwas mehr als 1 Gran wasserfreie Blausäure enthalten, und kein Arzt nimmt Anstand, diese Dose einem Patienten zu geben; die medicinische Blausäure der preussischen Pharmacopöe enthält aber in der Unze im höchsten Fall 2 Gran wasserfreie Blausäure, aber jeder Arzt ist besorgt, in einer Mixtur mehr als 18 bis 20 Gran dieser Blausäure zu geben, obwohl er ohne Anstand in dem Kirschlorbeer- und Bittermandelwasser die zehn- bis zwölffache Menge ohne Nachtheil zu geben längst gewohnt ist.

Späterer Nachsatz. Man wird in Hinsicht auf die Angaben über den Blausäuregehalt des Bittermandelwassers und der officinellen Blausäure einige Widersprüche finden, die uns aber nicht zur Last fallen, indem diese Unbestimmtheiten auf den mangelhaften Angaben der Pharmacopöen beruhen.

Wir bezeichneten, S. 368, Bittermandelwasser, welches unklar und milchig sey, als ein fehlerhaftes Präparat; man könnte hier bemerken, daß es die Pharmacopöen von dieser Beschaffenheit, nach unserer Meinung fehlerhaft also, verlangten. Allein Bittermandelwasser (siehe Geiger's Abhandlung in den *Annalen der Pharmacie*, Bd. XIII S. 200), welches genau nach der Vor-

schrift der Pharmacopöe, und zwar mit allen zur Darstellung eines vortrefflichen Präparats erfüllten Bedingungen bereitet wurde, war, trotz des ausgeschiedenen Oels, nur etwas milchig und wurde nach zwölf Stunden klar.

Das Milchigbleiben des Wassers ist stets die Folge einer unvollkommenen Abkühlung, eine Folge des Verlustes an dem zuerst kommenden, an Blausäure reichsten Producte der Destillation (siehe Robiquet, *Annal. de chim. et de phys.* XLIV S. 366).

Wir sagten, daß eine Auflösung von 567 Gran Amygdalin in 32 Unzen süßer Mandelemulsion denselben Blausäuregehalt hätte, wie das Aqua Amygdal. amar. der preussischen Pharmacopöe, d. h. daß die Unze etwas mehr als 1 Gran wasserfreie Blausäure enthalte. Man könnte hier sagen, daß die Unze, nach der preussischen und hannöverischen Pharmacopöe nur $\frac{1}{2}$ Gran Blausäure enthalten darf, daß unsere Vorschrift deshalb ein doppelt so starkes Präparat gäbe. Allein Geiger erhielt durch Destillation von 2 Pfund bittern Mandeln 2 Pfund Bittermandelwasser, welche 33,4 Gran Blausäure, in der Unze also etwas mehr als 1 Gran Blausäure enthielten, und auch in diesem Falle glaubten wir den Angaben dieses gewissenhaften und genauen Experimentators das vollste Zutrauen schenken zu müssen.

Auf Seite 373 sagten wir, daß die Unze Blausäure nach der preussischen Pharmacopöe 2 Gran wasserfreie Blausäure enthalte; dieß ist ein Irrthum, es muß heißen: *in 100 Theilen 2 Gran wasserfreie Blausäure*; es sollen nämlich 100 Theile 4 Gran Berlinerblau geben. Die letztere Angabe der Pharmacopöe ist übrigens falsch, wie wir seither gefunden haben. Nach der hannöverischen Pharmacopöe werden nämlich dieselben Mengen Wasser und Blutlaugensalz genommen, und anstatt der Phosphorsäure ist Schwefelsäure vorgeschrieben. Die Blausäure, welche man hiernach erhält, enthält aber nahe an 4 Proc. wasserfreie Säure.

XII. Ueber die Mandelsäure und einige Salze derselben; von F. L. Winkler¹⁾.

Im vierten Bände der *Annalen der Pharmacie*, S. 242 bis 247, ist ein kurzer Auszug der Resultate meiner Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Bittermandelwassers enthalten, und S. 246 angegeben, auf welche Weise man durch Zersetzung der im Bittermandelwasser enthaltenen Verbindung mittelst Salzsäure eine eigenthümliche Säure darzustellen vermag, welche ich mit dem Namen »Mandelsäure« bezeichnet habe. — Durch die interessanten Entdeckungen der HH. Professoren Liebig und Wöhler wurde ich veranlaßt, meine Untersuchungen weiter fortzusetzen, und fand im Verlaufe derselben, daß sich bei Einwirkung der angegebenen Menge Salzsäure auf Bittermandelwasser, außer Salmiak und der durch Aether trennbaren Verbindung, welche sich, bei der Destillation mit Wasser, in Bittermandelwasser und Mandelsäure zerlegt, auch mehr oder weniger Benzamid bildet.

Ogleich nun die Bildung des Benzamids an sich leicht zu erklären ist, indem bei der Einwirkung der bezeichneten Verbindungen auf einander alle Bedingungen zum Entstehen desselben gegeben sind, so war mir eine richtige Deutung aller bei diesem Zersetzungsprocess vorkommenden Erscheinungen bis jetzt nicht möglich, da dieser nothwendig die Ermittlung der Zusammensetzung der Mandelsäure durch die Elementaranalyse vorausgehen muß.

Hr. Prof. Liebig hat mir nun vor Kurzem die Zusage ertheilt, die Elementaranalyse der neuen Säure selbst zu unternehmen, oder unter seiner Aufsicht unternehmen zu lassen, und es gereichte mir zum wahren Vergnügen,

1) *Annalen d. Pharm.* Bd. XVIII S. 310.

die zu diesem Zweck erforderliche Quantität Säure anzufertigen. Hr. Prof. Liebig wird die Güte haben, die Resultate dieser Analyse mitzutheilen, und ich zweifle gar nicht daran, daß wir durch dieselben die Bildung der Mandelsäure auf eine eben so einfache als zuverlässige Weise theoretisch werden erklären können, wie dieses in Beziehung auf die Bildung des Benzamids durch Zersetzung des Chlorbenzoyls mittelst Ammoniak; und die Umwandlung des Benzoylwasserstoffs in Benzoëssäure durch Sauerstoffaufnahme der Fall ist; und dieses scheint mir zwar um so gewisser, da es mir neuerdings gelungen ist, fast die ganze Menge der im Bittermandelwasser enthaltenen Verbindung durch Salzsäure in Mandelsäure und Salmiak zu zerlegen.

Bei der großen Neigung der in dem Bittermandelwasser enthaltenen Verbindung zur chemischen Metamorphose ist es bei Wiederholung der Versuche durchaus nothwendig, alle Verhältnisse, unter welchen die verschiedenen Verbindungen sich erzeugen, sehr genau zu kennen; ich erlaube mir daher, im Folgenden meine bei der Bereitung der Mandelsäure neuerdings gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

I. Bereitung der Mandelsäure.

80 Unzen, durch's Erwärmen (bis zu $+30^{\circ}$ R.) und Auspressen, von dem größten Theil des fetten Oeles befreite, zerstoßene bittere Mandeln, wurden mit 90 Pfund (à 16 Unzen) destillirtem Wasser in einem, luftdicht verschlossenen Destillirapparate, dessen durch eine Glasröhre verlängerte Ausmündungsröhre unter der zum Abschließen der Röhrenöffnung erforderlichen Quantität destillirtem Wasser mündete, der Destillation unterworfen, und diese so lange fortgesetzt, bis das Destillat 160 Unzen betrug. Von diesem Destillate wurden nun in einem kleineren Apparate wieder 80 Unzen Flüssigkeit überdestillirt, das im Destillate abgelagerte ätherische Bit-

termandelöl durch anhaltendes starkes Schütteln möglichst suspendirt, alsdann 4 Unzen reine Salzsäure von 1,120 spec. Gew. zugegeben, und dieses Gemisch in einer flachen porcellanen Abrauchschale im Wasserbade unter Einwirkung der Luft eingedampft, und der zuletzt hinterbliebene gelbliche, salzartige Rückstand bis zur Trockne und Verflüchtigung der letzten Spuren freier Salzsäure verdunstet. Auf diese Weise wurden 330 Gran einer gelblichweißen, undeutlich krystallinischen, nur äußerst schwach nach bittern Mandeln riechenden, stechend salzig und sauer schmeckenden Verbindung erhalten, welche sich sehr leicht zum größten Theil in kaltem Aether löste. Der nicht in Aether lösliche Antheil betrug 90 Gran, und war reiner Salmiak, ohne irgend eine Spur Benzamid. Durch freiwilliges Verdunsten des zuvor filtrirten ätherischen Auszugs erhielt ich eine krystallinische und sehr schwach gelb gefärbte, äußerst schwach nach Mandeln, aber stark sauer schmeckende, in Wasser gelöst Lackmus stark röthende Masse, welche sich wie Mandelsäure verhielt.

Um diese noch etwas gefärbte Säure durch Thierkohle zu entfärben, löste ich sie in destillirtem Wasser. Hierbei schied sich eine sehr geringe Menge einer dunkelbraunen Verbindung in Flocken aus, und die filtrirte Auflösung der Säure erschien alsdann völlig wasserhell, und beim Verdunsten derselben im Wasserbade hinterblieb die Säure völlig weiß und rein. Obgleich der Geschmack dieser reinen Säure kaum noch an den der bittern Mandeln erinnerte, so stellte ich dennoch einen Versuch an, ob nicht vielleicht eine geringe Menge der bei den früheren Versuchen, bei welchen ich eine weit geringere Menge Salzsäure angewendet hatte, neben Mandelsäure erhaltenen Verbindung mit derselben verbunden sey, indem ich eine geringe Menge der Säure in der sechszehnfachen Gewichtsmenge destillirtem Wasser auflöste, und diese Auflösung so lange der Destillation un-

terwarf, bis die Gewichtsmenge des Destillats der Hälfte der des angewendeten Wassers gleich war. Das Destillat besaß einen äußerst schwachen Geruch und sehr faulen Geschmack, und verhielt sich gegen die gewöhnlichen empfindlichen Reagentien, namentlich auch gegen salpetersaures Silberoxyd, wie reines destillirtes Wasser. Aus dem Rückstand wurde die Mandelsäure durch Verdunsten ganz unverändert und ohne merklichen Gewichtsverlust wieder erhalten.

Die beim Auflösen der noch etwas gefärbten Mandelsäure in Wasser, in Gestalt von Flocken ausgeschiedene Verbindung sinterte auf dem Filter zusammen, und wurde, gut mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet. Sie stellte eine harzähnliche Masse dar, welche ziemlich stark nach bittern Mandeln schmeckte, und sich fast nicht in Wasser, leicht aber in Weingeist löste, und betrug nicht ganz 1 Gran.

Aus allen diesen Erscheinungen geht hervor, daß bei Anwendung einer beträchtlichen Menge Salzsäure fast die ganze Menge der in dem Bittermandelwasser enthaltenen Verbindung in Ammoniak und Mandelsäure zerfällt; auf welche Weise die Salzsäure diese Zersetzung veranlaßt, ist noch zu ermitteln, da sich auch bei allen früheren Versuchen, bei welchen ich durchgängig eine weit geringere Menge Salzsäure anwendete, gegen das Ende des Verdunstens immer noch viel freie Salzsäure verflüchtigte.

Aus der Thatsache, daß sowohl bei Anwendung geringerer als größerer Mengen Salzsäure die Producte der Zersetzung, mit Ausnahme des gebildeten Salmiaks, weder Chlor noch Salzsäure enthalten, so wie aus der Erscheinung, daß bei der Behandlung der Auflösung des cyanfreien reinen Bittermandelöls in Wasser eine ähnliche Zersetzung des Benzoylwasserstoffs durchaus nicht erfolgt, dürfte der Schluß zu ziehen seyn, daß die chemische Metamorphose, welche die im Bittermandelwas-

ser enthaltene Verbindung unter den angegebenen Verhältnissen erleidet, zunächst durch Zersetzung der cyan- oder blausäurehaltigen Verbindung eingeleitet wird; und daß die zur Bildung von Salmiak nicht erforderliche größere Menge freie Salzsäure die anderweitige Zersetzung der Verbindung mehr durch Contact, als eigentliche chemische Einwirkung, welche nach unseren Ansichten stets von einem directen Stoffwechsel der auf einander wirkenden Körper begleitet ist, veranlaßt.

Vielleicht gelingt es, durch die Elementaranalyse der, mittelst Aether aus dem mit Chlornatrium gesättigten Bittermandelwasser leicht trennbaren, Verbindung diesen gewiß sehr interessanten chemischen Proceß zu erklären, und namentlich zu ermitteln, in welcher chemischen Beziehung die in der Verbindung des Bittermandelwassers enthaltene stickstoffhaltige Verbindung (Cyan oder Cyanwasserstoff) zum Benzoylwasserstoff steht. Alle bis jetzt bei der Untersuchung der im Bittermandelwasser enthaltenen Verbindung von mir erhaltenen Resultate scheinen die Richtigkeit der, von mir schon früher ausgesprochenen, Meinung zu bestätigen, daß diese Verbindung, wie sie im Bittermandelwasser enthalten ist, weder Cyan oder Blausäure, als solche, enthält, sondern als ein Ganzes zu betrachten ist, in welchem die genannten Verbindungen oder deren Elemente zu dem Benzoylwasserstoff oder dessen Elementen in einer derartigen chemischen Beziehung stehen, daß durch die chemische Einwirkung anderer Körper, z. B. Sauerstoff, Chlor, Salzsäure u. s. w., die Bildung der verschiedensten Verbindungen, des Ammoniaks, Benzamids, der Mandelsäure u. a. m., mithin in jedem Falle eine quantitativ verschiedene Anordnung derselben Elemente veranlaßt werden kann.

II. Eigenschaften der Mandelsäure.

Die reine Mandelsäure zeigt zwar eine große Neigung zum Krystallisiren, selten gelingt es jedoch, deutlich ausgebildete Krystalle zu erhalten, da dieselbe fast in der kleinsten Menge Wasser, Aether oder Weingeist gleich löslich ist, und die zuletzt beinahe syrupdicken Auflösungen meistens in sehr kurzer Zeit in eine nur undeutlich schuppig-krystallinische Masse übergehen. Betrachtet man diese unter der Lupe, so erscheint sie als ein Conglomerat von beinahe durchsichtigen, matt glasglänzenden Schuppenkrystallen.

Der Geschmack der Mandelsäure ist ziemlich stark sauer, eigenthümlich, hintennach schwach styptisch; der Geruch sehr schwach, dem der zerstoßenen süßen Mandeln einigermaßen entsprechend. Erhitzt man reine krystallisirte Mandelsäure vorsichtig im Platintiegel, so schmilzt dieselbe sehr bald unter Wasserverlust zu einer blafs weingelben Flüssigkeit von Oelconsistenz, welche beim Erkalten in eine durchscheinende gummiähnliche Masse übergeht. Bei fortgesetztem und stärkerem Erhitzen zersetzt sich die Säure nach und nach unter Verbreitung eines sehr angenehmen Geruchs, welcher dem der Weißdornblüthe sehr ähnlich ist, aber auch an den der Hyacinthe und des Benzoëharzes erinnert, zuletzt hinterbleibt eine äußerst voluminöse, sehr leicht verbrennbare Kohle. Nähert man die schmelzende, schon partiell zersetzte Mandelsäure der Flamme, so entzündet sie sich durch die Dämpfe schnell, und verbrennt mit rother, ziemlich stark rufsender Flamme zu einer voluminösen Kohle.

Unternimmt man die pyrochemische Zersetzung der Mandelsäure in einem mit dem pneumatischen Apparate versehenen Destillationsapparate, so läßt sich die Säure ziemlich stark erhitzen, ohne zersetzt zu werden, bräunt sich aber bei stärkerem Erhitzen nach und nach, und geht dadurch in eine eigenthümliche, gesättigt dunkelrothbraune, stark balsamisch riechende, harzähnliche Masse

über, die sich nur in äußerst geringer Menge in Wasser, leicht aber in alkalischen Flüssigkeiten und Weingeist löst. Leitet man die bei dieser partiellen Zersetzung der Mandelsäure auftretenden Dämpfe in wenig destillirtes Wasser, so sammelt sich in diesem eine öltartige Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des cyanfreien Bittermandelöls besitzt.

Concentrirte Säuren, z. B. reine concentrirte Schwefelsäure und eben so concentrirte Salpetersäure, bewirken zwar bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung der Säure, indessen treten doch solche Erscheinungen ein, daß sich mit Gewißheit auf eine partielle Entmischung der Säure schließen läßt.

Mit den Basen bildet die Mandelsäure vollkommen neutrale Salze, auch vermag dieselbe die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit Alkalien, erdähnlichen Alkalien und Metalloxyden auszuschcheiden, und mit diesen Basen Salze zu bilden. Mehrere der mandelsauren Salze sind leicht krystallisirbar, z. B. der mandelsaure Baryt, die mandelsaure Bittererde; andere zeigen wenig Neigung zum Krystallisiren, z. B. das Kali- und Ammoniak-Salz.

III. Mandelsaure Salze.

Bis jetzt habe ich nur folgende mandelsaure Salze dargestellt und näher untersucht:

1) *Mandelsaures Kali*. Dieses wird sehr einfach dargestellt, indem man in Wasser gelöstes basisch-kohlensaures Kali durch die erforderliche Menge Mandelsäure zersetzt. Um ein völlig neutrales Salz zu erhalten, zersetzte ich nicht die ganze Menge des in der Auflösung enthaltenen basisch-kohlensauren Kalis, sondern verdunstete die noch basisch reagirende Flüssigkeit in gelinder Wärme zur Trockne, und trennte das mandelsaure Kali mittelst starken Weingeistes. Die weingeistige Lösung hinterließ beim Verdunsten das Salz in Gestalt

einer weissen, weichen, leicht zerreiblichen Masse von fast seifenartigem Ansehen.

Das mandelsaure Kali löst sich sehr leicht in Weingeist, eben so in Wasser. Die Auflösungen verhalten sich völlig neutral, schmecken sehr mild, kaum salzartig, und sehr schwach nach süßen Mandeln. Der eigenthümliche, obgleich schwache Geruch der Mandelsäure ist auch dem Kalisalze eigen.

Pyrochemisch verhält sich das mandelsaure Kali der Mandelsäure sehr ähnlich; auch entzündet sich die bis zum Zersetzen des Salzes erhitzte Masse leicht, und verbrennt vollständig unter Hinterlassung von reinem basisch-kohlensauren Kali.

2) *Mandelsaures Ammoniak.* Dieses Salz wurde durch Sättigung der in Wasser gelösten Mandelsäure mittelst Ammoniakflüssigkeit und gelindes Verdunsten der, einen geringen Ammoniaküberschuss enthaltenden Auflösung in gelinder Wärme erhalten. Das Ammoniaksalz krystallisirt ebenfalls nur schwierig, stellt eine gelblich-weiße, weiche Masse dar, schmeckt sehr mild, und zersetzt sich fast unter denselben Erscheinungen pyrochemisch wie die Mandelsäure. Es ist in der kleinsten Menge Wasser, auch in Weingeist löslich.

3) *Mandelsaurer Baryt.* Durch Zersetzung des kohlensauren Baryts mittelst in destillirtem Wasser gelöster Mandelsäure erhalten. Dieses Salz krystallisirt beim gelinden Verdunsten der Auflösung sehr leicht in kleinen, ziemlich harten, aus sehr kurzen und feinen Säulchen bestehenden Krystallparthien, und ist in Wasser in weit geringerer Menge löslich, als das Kali- und Ammoniaksalz. Pyrochemisch verhält sich dasselbe dem Kalisalze sehr ähnlich.

(20 Gran bei $+30^{\circ}$ R. ausgetrocknete Mandelsäure zersetzten 13,38 Gran kohlensauren Baryt. Eine geringe Menge kohlensaurer Baryt, welche mit in die Auflösung

des gebildeten mandelsauren Baryts übergeht, scheidet sich beim Erhitzen der Auflösung wieder aus.)

4) *Mandelsaures Silberoxyd*. Dieses Salz läßt sich am reinsten durch Zersetzung des, in einer nicht zu grossen Menge destillirtem Wasser gelösten, völlig neutralen mandelsauren Ammoniaks mittelst in destillirtem Wasser gelösten salpetersauren Silberoxyds erhalten. Es fällt sogleich beim Zusammengiessen dieser Auflösungen in Gestalt eines fein krystallinischen, schweren, weissen Pulvers nieder, welches sich sehr leicht auswaschen läßt. Dasselbe wird alsdann in gelinder Wärme, sorgfältig gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt, getrocknet. Läßt man dieses pulverförmige mandelsaure Silberoxyd mit einer beträchtlichen Menge destillirtem Wasser einige Zeit kochen, so krystallisirt aus der kochendheiss filtrirten Auflösung das Salz in ziemlich grossen Krystallen, welche hinsichtlich der Gestalt und des Lichtverhaltens denen der Benzoësäure sehr ähnlich sind, jedoch etwas gelblich gefärbt erscheinen. Bei aller angewendeten Vorsicht ist es mir nicht gelungen auf diese Weise ganz farblose Krystalle des Silbersalzes zu erhalten; höchst wahrscheinlich beruht dieses auf einer partiellen Zerlegung eines geringen Antheil Salzes bei der zur Auflösung jedoch durchaus erforderlichen hohen Temperatur.

Das mandelsaure Silberoxyd schmilzt bei hoher Temperatur zu einer dunkeln Masse, und zersetzt sich, stärker erhitzt, fast unter denselben Erscheinungen wie die Mandelsäure, und nach dem Glühen hinterbleibt ganz reines, weisses Silber.

Durch Verbrennen von 10 Gran sorgfältig ausgetrockneten pulverförmigen oder krystallisirten mandelsauren Silberoxyds wurden als Mittel von drei Versuchen 4,225 Gran Silber erhalten. Diese sind \equiv 4,537 Silberoxyd (den Sauerstoffgehalt des Silberoxyds zu 6,888 Procent angenommen); die Zusammensetzung des mandelsauren Silberoxyds im 100 ist daher:

45,37 Silberoxyd
54,63 Mandelsäure
<hr/> 100,00.

Hiernach berechnet sich das Mischungsgewicht der Mandelsäure, Sauerstoff = 100, auf 1748. (Nach der Menge des zersetzten kohlen-sauren Baryts berechnet, würde das Mischungsgewicht der Säure 1843 seyn; diese Verschiedenheit beruht aber ohne Zweifel auf Wassergehalt der zur Zersetzung des kohlen-sauren Baryts angewendeten Säure.)

XIII. *Zusammensetzung und Constitution der Mandelsäure; von J. Liebig ¹⁾*.

Mandelsäure und mandelsaure Salze.

Bei sämmtlichen Analysen, welche mit No. I bezeichnet sind, war die Säure oder das Salz in einem Luftstrom bei +100° C. getrocknet worden; die unter No. II angeführten waren über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (+12° bis 15°) getrocknet.

Wasser. Kohlensäure.

I.	0,320 Millgrm. Säure gaben	0,160	und	0,738
II.	0,277	-	-	0,137 - 0,643

Bestandtheile in 100:

	Beobachtet.		Berechnet.	Atome.
	I.	II.		
C	63,770	64,221	63,631	16 = 1222,9
H	5,550	5,489	5,190	16 = 99,8
O	30,680	30,290	31,170	6 = 600
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,000	<hr/> 1922.

Be-

1) Annalen d. Pharm. Bd. XVIII S. 319.

Bestimmung des Atomgewichts aus mandelsaurem Silberoxyd.

I.	II.	Atomgewicht.	
0,210 Salz gaben	0,126 Salz	I.	II.
0,087 metallisches Silber	0,052 Silber	1810	1822
0,123 Verlust.	0,074 Verlust.		

Verbrennung des mandelsauren Kupferoxyds und Silberoxyds.

		Säure.	Oxyd.
I.	100 mandelsaures Kupferoxyd enthalten	78,5	21,5
II.	100 - Silberoxyd -	55,5	44,5.

	Säure.	Wasser.	Kohlen- säure.
I.	0,549 Kupfersalz enth.	0,430 u. lieferte	0,196 1,055
II.	0,701 Silbersalz -	0,389 - -	0,181 0,955.

Bestandtheile in 100:

	Beobachtet.		Berechnet.	Atome.
	I.	II.		
C	67,841	67,886	67,943	16C=1222,9
H	5,058	5,164	4,852	14H= 87,3
O	27,101	26,950	27,205	5O= 500
	100,000	100,000	100,000	1810.

100 mandelsaures Kupfer bestehen nach:

Analyse I.		Theoretische Zusammensetzung.	
CuO	21,5	16C =1222,9	CuO 21,5
C	53,3	14H = 87,3	C 53,0
H	3,9	5O = 500,0	H 3,7
O	21,4	1 CuO= 495	O 21,9
	100,0	2305	100,0 ¹⁾ .

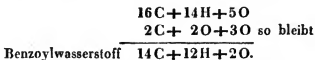
Mandelsäure entsteht, wenn Chlorwasserstoffsäure mit einem Gemenge von Blausäure und Benzoylwasserstoff abgedampft wird; aufser diesem Product bemerkt

1) Obige Zahlenresultate sind von dem Hrn. Schödlér; Assistenten an dem hiesigen Laboratorium, erhalten worden. J. L.

man noch die Bildung von Ammoniak, welches mit der Salzsäure verbunden bleibt.

In dem Ammoniak muß der Stickstoff der Blausäure, und in der Mandelsäure die anderen Zersetzungsproducte derselben vorhanden seyn. Man weiß nun, daß wenn Blausäure durch Einwirkung von Mineralsäuren oder starken Basen zersetzt wird, sich auf der einen Seite Ameisensäure bildet, wenn auf der andern Ammoniak frei wird.

Wenn man in der That von der Formel der Mandelsäure die Bestandtheile von einem Atom Ameisensäure abzieht:



Diese Säure ist also entstanden, indem sich die aus der Blausäure entstehende Ameisensäure im Momente ihres Freiwerdens mit Benzoylwasserstoff verbunden hat.

Was diese Zusammensetzung aufser Zweifel setzt, ist das folgende Verhalten dieser Säure.

Erhitzt man eine Auflösung derselben mit Braunstein, so entwickelt sich unter Aufschäumen Kohlensäure, und es destillirt Bittermandelöl über, welches beim Zutritt der Luft in Benzoëssäure übergeht. Kocht man Mandelsäure in rauchender Salpetersäure, so wird lediglich die Ameisensäure zersetzt; erhitzt man so lange, bis man keine salpetrige Säure mehr bemerkt, so krystallisirt beim Zusatz von Wasser eine Menge farbloser Krystalle von Benzoëssäure aus der Auflösung.

Leitet man durch eine Auflösung der Mandelsäure Chlorgas, so scheidet sich anfänglich ein öltartiger Körper ab von dem Geruche des Chlorbenzoyls; setzt man etwas Kali zu, und fährt fort Chlorgas einzuleiten, bis alle öltartige Materie verschwunden ist, und setzt nachher eine Säure hinzu, so entwickelt sich mit lebhaftem

Aufbrausen Kohlensäure, und es schlägt sich ein dicker Brei von Benzoësäure nieder.

Die merkwürdige Bildung der Mandelsäure entscheidet eine für die organische Chemie äußerst wichtige und folgenreiche Frage. Einer unserer gediegensten und scharfsinnigsten Chemiker hat vor einiger Zeit zu zeigen versucht, daß man manche organische Säuren als Zusammensetzungen von gewissen indifferenten Verbindungen mit anderen Säuren betrachten könne. Obwohl ich es nun für bewiesen halte, daß die Beispiele, welche zur Begründung dieser Meinung gewählt wurden, in der dargestellten Form keine allgemeine Gültigkeit haben können, so läßt die Bildung und Zusammensetzung der Mandelsäure nicht den mindesten Zweifel über die Möglichkeit solcher Verbindungen zu. In dieser Hinsicht betrachte ich die Entdeckung dieser Säure als eine der wichtigsten Bereicherungen, welche die organische Chemie in der neuesten Zeit erhalten hat.

Wir bedürfen in der That nur einer Aussicht auf die Wahrscheinlichkeit eines Erfolges in unseren Bemühungen, um alle Kräfte in dieser Richtung zu concentriren, und wahrlich ich zweifle nicht daran, daß eine Menge von eigenthümlichen Säuren aus der Reihe primärer Zusammensetzungen in kurzer Zeit gestrichen seyn werden. Die Zuckerarten, die verschiedenen Gerb- und Gallussäuren hat man schon jetzt als binäre Zusammensetzungen betrachtet; die sogenannten öligen Säuren, die Zimmtölsäure, ich glaube sogar die meisten mit ungewöhnlich großen Atomgewichten werden in Säuren von sehr einfacher Zusammensetzung und indifferenten Materialien zerlegt werden.

Die Idee von unveränderlichen Radicalen ist neuerdings in der organischen Chemie herrschend geworden. Ich habe an einem anderen Orte schon ausgesprochen, daß wir sie nicht ausschließlich bei allen organischen Verbindungen in Anwendung bringen dürfen; denn so

gewiss es auch ist, daß wir nie Schwefelsäure oder Phosphorsäure aus einer Materie darstellen werden, die keinen Schwefel oder Phosphor enthält, für eben so ausgemacht halte ich es, daß die einseitige Vorherbildung eines organischen Radicals keine Bedingung ist zur Hervorbringung von gewissen Pflanzensäuren. Wir sehen Ameisensäure und Essigsäure unter den mannigfaltigsten Verhältnissen entstehen, welche, an und für sich betrachtet, die Idee eines Radicals gänzlich ausschließen. So glaube ich nun, daß Benzoësäure entstehen kann, ohne daß das Benzoyl, als Radical, der höheren Oxydationsstufe vorbergeht. Aber sind die Bestandtheile einmal zu einer Verbindung von bestimmten und gleichen Eigenschaften zusammengetreten, so müssen wir annehmen, daß ihre Elemente auf eine und dieselbe Art geordnet sind, auf welche Weise sie auch entstanden seyn mag. Wir werden nie in den Fall kommen anzunehmen, daß Kohlenoxyd entschieden saure Eigenschaften durch seine Verbindung mit Wasser erhält, und doch entsteht aus beiden eine der stärksten Säuren; unmöglich kann aber das Wasser in der Ameisensäure als solches enthalten seyn. In diesem Sinne werden wir immer Radicale von Ameisensäure, von Essigsäure, von Benzoësäure haben, und wenn wir eine Theorie des Essigbildungsprocesses aus *Alkohol*, oder von der Entstehung der Benzoësäure aus dem *Bittermandelöl* aufstellen wollen, so muß jede andere Ansicht ausgeschlossen werden, wenn sie nicht von dem Aldehyd bei der ersteren oder dem Benzoyl bei der andern ausgeht.

• Benzoësaurer Benzoylwasserstoff.

Im verflossenen Jahre erhielt ich von Dr. Winckler eine blendend weiße, in quadratischen durchsichtigen Säulen krystallisirte Substanz, deren Darstellung mit den eigenen Worten ihres Entdeckers ich hier folgen lasse:

»Ich liefs in 2 Drachmen des durch nochmalige Rectification gereinigten, völlig farblosen cyanhaltigen Oeles so lange aus einem Gemisch von Mangansuperoxyd und Hydrochlorsäure entwickeltes (nicht entwässertes) Chlorgas streichen, als letzteres noch aufgenommen wurde, und die gelbe Farbe, so wie der Geruch des Gemisches, einen Chlorüberschuß vermuthen liefs. Anfangs trübte sich das zuvor wasserhelle Oel beim Einströmen der Chlorblasen nach und nach immer mehr weißlich, die Mischung erwärmte sich, später klärte sich die Flüssigkeit wieder völlig auf und erschien grünlichgelb gefärbt. Die Mischung hatte gegen das Ende eine so hohe Temperatur angenommen, daß ich darauf rechnen zu können glaubte, das nicht gebundene Chlor werde nach und nach von selbst entweichen; ich stellte dieselbe deshalb in einem Glas mit enger Mündung an einen kühlen Ort. Schon nach einigen Stunden hatte sich die gelbe Farbe der Flüssigkeit ganz verloren, der erstickende Geruch nach Chlor war ebenfalls verschwunden, und an dessen Stelle ein anderer getreten, welcher an den des alten Chlorkalks unwillkürlich erinnerte. Nach längerer Zeit bildeten sich nun in dieser Flüssigkeit kleine, weißse Krystallparthien, und nach 24 Stunden war die Flüssigkeit ganz in eine ziemlich feste, deutlich krystallinische, weißse Masse übergegangen. Um diese näher zu untersuchen, liefs ich nun zuerst Aether darauf einwirken. Dieser löste einen Theil davon auf, während sich eine beträchtliche Menge eines blendend weißen Pulvers abschied, welches durch Abwaschen mit Aether von allem Fremdartigen gereinigt werden konnte. Mein erster Gedanke war, daß dieses Pulver wohl nichts anderes als eine Verbindung von Chlor mit Benzöyl, oder irgend einer Verbindung desselben sey; mit vieler Mühe und mit Aufopferung einer nicht geringen Menge bin ich jedoch jetzt zu der Ueberzeugung gekommen, daß dieser Körper keine Spur Chlor enthält; und ich würde keinen

Anstand nehmen, denselben für *Benzoin* zu halten, wenn nicht manche Verschiedenheiten in seinem Verhalten mich zu einigen Zweifeln berechtigten.“

Man kann nicht daran zweifeln, daß dieser Körper identisch ist mit dem sogenannten Benzoin, welches Hr. Robiquet ganz auf dieselbe Art aus Bittermandelöl erhalten hat; man wird seinen Eigenschaften nach leicht verführt, ihn für Benzoin zu halten; allein seine Zusammensetzung zeigt, daß es ein ganz anderer Körper ist. Durch seine Verbrennung wurde erhalten:

I.	0,415	lieferten	0,207	Wasser	und	1,135	Kohlensäure
II.	0,3888	-	0,199	-	-	1,068	-
III.	0,306	-	0,156	-	-	0,840	-

Dies giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	75,623	75,954	75,904
Wasserstoff	5,542	5,687	5,664
Sauerstoff	18,834	18,358	18,431.

Diese Zahlen entsprechen folgender theoretischen Zusammensetzung:

		In 100:
42 At. Kohlenstoff	3210,354	75,8055
36 - Wasserstoff	224,632	5,3041
8 - Sauerstoff	800,000	18,8902
	<hr/> 4234,986.	

Dieser Körper ist hiernach eine Verbindung von:

2 At. Benzoylwasserstoff	28 C + 24 H + 4 O
1 - kryst. Benzoësäure	14 C + 12 H + 4 O
	<hr/> 42 C + 36 H + 8 O.

Seine Bildung erklärt sich leicht, wenn man sich erinnert, daß er durch die Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf wasserhaltigen Benzoylwasserstoff erzeugt wird; feuchtes Chlor bedingt die Bildung von wasserhaltiger Benzoësäure aus dem Oel, die sich, in dem Moment der

Entstehung, mit Benzoylwasserstoff zu dem neuen Körper vereinigt ¹⁾. Wie die Ansicht der Formel schon andeutet, so ist dieser Körper nicht die, der Mandelsäure entsprechende, benzoësaure Verbindung; denn die letztere enthält wasserhaltige Säure und doppelt so viel Benzoylwasserstoff, als die Mandelsäure, welcher gröfsere Gehalt unstreitig die Ursache ist, dafs er nicht die geringsten sauren Eigenschaften besitzt.

Interessante Vergleichenungen dieses Körpers mit analogen Verbindungen des Cyans und des Aethers ergeben sich von selbst.

Der einzige, und ein sehr wichtiger Punkt, der noch hinsichtlich der Benzoylverbindungen aufgeklärt werden mufs, ist das Verschwinden des Benzoyls und der Blausäure, und die Entstehung des Amygdalins, wenn die Mandeln mit Weingeist behandelt werden. Die Destillation der bittern Mandeln mit Wasser ist aber selbst noch nicht hinreichend im Klaren; Bittermandelöl und Blausäure sind sicher nicht die einzigen Producte, die sich bei der Destillation entbinden, es treten hiebei noch andere auf, welche, wie mich ein sehr intelligenter Apotheker, Hr. Simon in Berlin, versichert hat, gasförmig und brennbar sind, und einen höchst durchdringenden, von der Blausäure verschiedenen, Geruch besitzen. Diese Frage wird jetzt wohl bald zur Entscheidung gebracht seyn.

- 1) Später hat Hr. Dr. Winkler den benzoësauren Benzoylwasserstoff auch durch Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf Kirschlorbeeröl erhalten. Eine Analyse dieses in seidenartigen Nadeln krystallisirten Körpers führte ebenfalls zu der Formel $C_{22}H_{36}O_6$, doch nur annähernd, vermuthlich wegen nicht völliger Reinheit desselben. (Annal. d. Pharm. Bd. XIX S. 289.)

XIV. *Bereitungsmethode des Kali-Bicarbonats.*

(Aus einem Briefe des Prof. Wöhler.)

Bekanntlich nimmt das kohlen saure Kali, sowohl in trockner als in aufgelöster Form, bei der Umwandlung in Bicarbonat das zweite Atom Kohlensäure nur sehr langsam auf. Ich habe gefunden, daß durch Vermittlung der Porosität von eingemengter Kohle die Bildung dieses Salzes außerordentlich leicht stattfindet. Man verfährt auf folgende Weise: Man verkohlt rohen Weinstein in einem bedeckten Tiegel, befeuchtet die kohlige Masse schwach mit Wasser, füllt sie in ein geeignetes Gefäß und leitet Kohlensäuregas hinein. Die Absorption derselben geschieht mit solcher Heftigkeit, daß sich die Masse ganz stark erhitzt, daher man auch das Gefäß, um die Wiederzersetzung des gebildeten Bicarbonats zu verhüten, mit kaltem Wasser zu umgeben hat. An der Temperaturabnahme erkennt man, wann die Sättigung beendigt ist. Man laugt dann die Masse mit der geringsten nöthigen Menge Wassers von $+30^{\circ}$ bis 40° aus. Beim Erkalten der abfiltrirten Auflösung schießt der größte Theil des Bicarbonats in schönen Krystallen an.

XV. *Ueber Marcet's Xanthic-Oxyd;*
von Liebig und Wöhler.

Im Jahre 1816 machte Hofrath Langenbeck bei einem 8jährigen Bauerknaben aus dem Hannöverschen den Steinschnitt. Der herausgenommene Stein war eiförmig, aber abgeplattet und ungefähr von der Gröfse eines kleinen Hühnereies. Er zerbrach beim Herausnehmen in drei Stücke. Das eigenthümliche Ansehen im Bruche bewog Hofr. Langenbeck den Stein zur Untersuchung an Stromeyer zu geben, welcher, zufolge der damit angestellten Versuche, entschieden erklärte, dafs dieser Stein aus Marcet's Xanthic-Oxyd bestehe. Aber aufser in seinen Vorlesungen über Thierchemie hat Stromeyer hierüber niemals etwas öffentlich bekannt gemacht; die von Marcet mitgetheilten Angaben ¹⁾ sind daher die einzige Notiz geblieben, welche über diese seltene Substanz bekannt geworden ist. — Ohnediefs beschäftigt mit einer Untersuchung über die Natur der Harnsäure, konnte uns nichts willkommner seyn, als die Gelegenheit, über jene, bis jetzt erst zum zweiten Male beobachtete Substanz eine nähere, vergleichende Untersuchung anstellen zu können. Der Gefälligkeit des Hrn. Hofrath Langenbeck verdanken wir sowohl die in dem Hospital-Journale von 1816 aufgezeichnete Krankheits- und Operations-Beschreibung, als auch die Fragmente von diesem Stein, die uns als Material zu den Versuchen gedient haben.

Aus der Krankheits-Geschichte jenes Knaben geht Nichts hervor, was auf einen Zusammenhang mit der, wie es scheint, so selten stattfindenden Erzeugung die-

1) *An essay on the chemical history and med. treatment of calculous disorders, by Alex. Marcet. London 1817. p. 95.*

ser besonderen Substanz hindeuten könnte. Der Knabe wurde 4 Wochen nach der Operation völlig geheilt entlassen, und, wie aus späteren Erkundigungen hervorging, haben sich nachher keine Zeichen von neuer Steinbildung wieder eingestellt.

Das jetzt noch vorhandene, in der Sammlung von Hofr. Langenbeck befindliche Stück Stein mag ungefähr die grössere Hälfte des ganzen Steins betragen, und wiegt über 11 Gramm; der Stein war also sehr viel grösser, als der von Marcet beschriebene. Seine Oberfläche ist theilweise hellbraun, glatt und glänzend, theilweise erdig und weiflich. Im Bruche hat er eine bräunliche Fleischfarbe. Er besteht aus concentrischen, ablösbaren Lagen, ohne faseriges oder krystallinisches Gefüge, und hat einen deutlichen, von der übrigen Masse aber, wie es scheint, nicht verschiedenen Kern. Seine Härte ist ungefähr die der dichteren Harnsäure-Steine. Beim Reiben und Schaben bekommt er Wachsglanz.

Sein chemisches Verhalten ist ganz so, wie es von Marcet angegeben worden ist, und seine ausgezeichnetste Reaction, wodurch er sich sogleich von Harnsäure-Steinen unterscheidet, besteht darin, dafs er von heifser Salpetersäure ohne Gasentwicklung aufgelöst wird, und dafs diese Auflösung beim Verdunsten eine lebhaft citrongelbe Masse zurückläfst, die von Wasser licht-, aber von kautischem Kali mit einer tief rothgelben Farbe aufgelöst wird. Das charakteristische Purpurroth, welches die Harnsäure mit Salpetersäure giebt, ist mit dieser Stein-substanz auf keine Weise hervorzubringen.

Wiewohl dieser Stein nur aus Xanthic-Oxyd gebildet ist, so konnte dieses doch kleine Mengen der Bestandtheile des Harns eingeschlossen enthalten, von denen wir es, um damit die genaue Elementar-Analyse vornehmen zu können, zu befreien suchten. Wir lösten daher das Pulver in kaustischem Kali auf. Die Auflö-

sung hatte eine dunkle, bräunlichgelbe Farbe, mit einem Stich in's Grünliche, ungefähr wie Galle. Sie war fast klar, filtrirte aber dennoch ganz außerordentlich langsam. In die Auflösung wurde gewaschenes Kohlensäuregas bis zur Bildung von Bicarbonat geleitet; das Xanthic-Oxyd schied sich dabei als ein weißes Pulver vollständig ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildete es äußerst harte Stücken von blafs gelblicher Farbe, die beim Reiben, wie der Stein, wachsglänzend wurden. Es enthielt keine Spur von Kali, und dadurch unterscheidet es sich ebenfalls wesentlich von der Harnsäure; denn sättigt man die Auflösung dieser letzteren in Kali mit Kohlensäuregas, so wird nicht reine Harnsäure, sondern harnsaures Kali ausgeschieden, welches anfangs eine gallertartige, durchscheinende Masse bildet, und später erst pulverförmig zusammensinkt, während zugleich eine bedeutende Menge davon im gebildeten Bicarbonat aufgelöst bleibt.

Im Uebrigen verhält sich das so gereinigte Xanthic-Oxyd wie der Stein selbst. Es besitzt eine gewisse, jedoch nur sehr schwache Affinität zu Basen. In Ammoniak ist es leichter löslich als die Harnsäure. Beim Verdunsten hinterläßt die Auflösung eine gelbliche, abgeblätterte Masse, die etwas Ammoniak enthält. Die Auflösung des Xanthic-Oxyds in Kali wird nicht durch Salzmik gefällt, wie es bei der Harnsäure der Fall ist; erst dann, wenn das in der Auflösung frei gewordene Ammoniak verdunstet, scheidet sich das Xanthic-Oxyd pulverförmig ab.

In Salpetersäure löst es sich erst beim Erwärmen, ohne Gasentwicklung, und ungleich langsamer als die Harnsäure auf. Was die bei Verdunstung der Auflösung zurückbleibende citrongelbe Substanz ist, müssen wir künftigen Untersuchungen zur Ausmittlung überlassen. Aus der rothgelben Auflösung in Kali wird sie

durch Salmiak wieder mit gelber Farbe gefällt. Mischt man zu dieser Auflösung unterchlorigsaures Natron, so wird sie, unter Stickgas-Entwicklung, entfärbt, nachdem zuvor, jedoch nur sehr vorübergehend, eine ganz dunkle Färbung, gemischt aus Blau, Braun und Gelb, entstanden war.

In concentrirter Schwefelsäure ist das Xanthic-Oxyd mit gelblicher Farbe löslich; durch Wasser wird es daraus nicht gefällt, — ebenfalls eine Verschiedenheit von der Harnsäure. — In Salzsäure und Oxalsäure ist es nicht oder nur sehr wenig löslich; ein Verhalten, wodurch es sich, unter anderem, von dem sogenannten Cystic-Oxyd unterscheidet.

Bei der zerstörenden Destillation verhält es sich in sofern der Harnsäure ähnlich, als es dabei viel Blausäure erzeugt; aber das sich dabei entwickelnde Empyreuma hat einen anderen, thierischen Geruch, ähnlich wie von destillirtem Horn. Zugleich bildet sich ein Sublimat von kohlensaurem Ammoniak, aber kein Harnstoff.

Wenn noch ein Zweifel über die Eigenthümlichkeit dieser Substanz obwalten konnte, so ist er durch die Elementar-Analyse vollkommen beseitigt worden. Sie hat das interessante Resultat gegeben, daß diese Substanz die Zusammensetzung der Harnsäure hat, aber Minus 1 Atom Sauerstoff; beide können also, wenn man will, als zwei verschiedene Oxydationsstufen von einem und demselben Radical betrachtet werden. Daher glauben wir auch, statt des weniger systematischen Namens Xanthic-Oxyd, den Namen *Harnoxyd* dafür in Vorschlag bringen zu dürfen.

Die Zahlen-Data der mit übereinstimmenden Resultaten wiederholten Analyse sind folgende:

0,2215 Grm. Harnoxyd, bei 100° getrocknet, gaben 0,599 Grm. Kohlensäure und 0,112 Grm. Wasser.

Die qualitative Analyse des erhaltenen Gemenges von Stickgas und Kohlensäuregas gab ferner, in 13 Pro-

ben ¹⁾, diese Gase in dem relativen Volum-Verhältnifs $= 1 : 1\frac{1}{2}$. Demnach hat das Harnoxyd folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,28	5	39,86
Stickstoff	36,35	4	36,72
Wasserstoff	2,95	4	2,60
Sauerstoff	21,42	2	20,82
	<hr/> 100,00		<hr/> 100,00.

Seine Zusammensetzungsformel ist also $C^5 N^4 H^4 O^2$, oder $C^5 N^4 H^4 + O^2$, wenn man die der Harnsäure durch $C^5 N^4 H^4 + O^3$ ausdrücken will. Es möchte übrigens nicht zu bezweifeln seyn, daß diese Substanz zuweilen einen Bestandtheil des Harns ausmache, ohne sich gerade als Concretion daraus abzusetzen, und es würde dann von großem Interesse seyn, die Umstände kennen zu lernen, unter denen ihre Bildung, wahrscheinlich an der Stelle der der Harnsäure, stattfindet.

1) Die erhaltenen Quantitäten von Stickgas und Kohlensäuregas bei diesen Versuchen waren folgende:

Volumtheile des Gasgemenges, enthielten Stickgas

83,5	23
99,0	27
21,3	6
22,9	8,9
130,0	35,5
27,7	8,0
17,3	5,3
21,4	6,0
18,3	5,5
121,5	33,5
27,9	8,0
21,4	6,0
17,3	5,3
<hr/> 629,5	<hr/> 178,0.

629,5 Gemenge enthielten also 178,0 Stickgas und 451,5 Kohlensäuregas. Es verhält sich aber $178 : 451,5 = 1 : 1,5$.

XVI. *Ueber die Zusammensetzung einiger aus verschiedenen Cinnamomum - Arten gewonnenen ätherischen Oele; von G. J. Mulder in Rotterdam.*

Eine im Auftrage der Regierung unternommene Analyse des Oels, welches aus javanischem Zimmt bereitet war ¹⁾, veranlafste mich zu einer Wiederholung der von Dumas und Peligot mit chinesischem Zimmt angestellten Versuche ²⁾, und dabei fand ich nicht nur, bei vollkommen gleichen Eigenschaften des chinesischen und des javanischen Zimmtöls, einen kleinen Unterschied in der Zusammensetzung beider, sondern auch weit mehr, d. h. über 1 Procent mehr Wasserstoffgas, als die französischen Chemiker gefunden haben. Diefs führte mich zu einer weitläufigeren Untersuchung beider Oele, und da die Resultate meiner Untersuchungen von denen von Dumas und Peligot abweichen, so finde ich mich zur Mittheilung derselben veranlafst, um so mehr als ich verschiedene Beobachtungen über einige verwandte Oele ihnen anreihen kann.

Zuerst will ich die Zusammensetzung der rohen Oele, wie sie sich aus meinen Versuchen ergibt, mittheilen, und alsdaun eine Vergleichung mit der von Dumas und Peligot gefundenen anstellen.

Alle diese Oele habe ich in meinem Laboratorium selbst bereiten lassen. Ich liefs nämlich die sie enthaltenden Stoffe fein zerstoßen, das grobe Pulver 24 Stunden im Wasser weichen, dann, bei hinreichender Sättigung

1) *Algemeen Handelsblad*, 27. April 1836.

2) *Annales de chim. et de phys.* T. LVII p. 305. — *Journal de pharm.* T. XX p. 545.

des Wassers mit Salz, destilliren, und endlich mit Chlorcalcium im Ueberschuß trocknen.

Dadurch, daß das Oel über Chlorcalcium steht, verliert es sein Wasser; durch Destillation über Chlorcalcium kann es nichts mehr verlieren, wofern das Trocknen durch bloße Digestion sorgfältig geschehen ist. Hier von werden wir sogleich ein Beispiel sehen, da uns daran gelegen ist, allen Zweifel hinsichtlich der Wasserleerheit des Oels zu heben.

Ceylonsches Zimmtöl.

Aus dem besten Ceylonschen Zimmt, der sehr fein, dünn und von starkem Geruch war, wurde ein vorzügliches Oel gezogen, welches ich, nach achttägigem Trocknen, durch einen Ueberschuß von Chlorcalcium, für wasserfrei glaubte halten zu dürfen.

Dennoch wurde dasselbe, nachdem es sechs Wochen über Chlorcalcium gestanden, nochmals untersucht, und es ergab sich bei der Analyse, daß:

I. 0,3095 Grm. Oel 0,9153 Grm. Kohlensäure
0,1924 - Wasser

II. 0,7080 Grm. Oel 2,0993 Grm. Kohlensäure
0,4484 - Wasser

lieferten. Es besteht daher dieses Oel aus:

	I.	II.
Kohlenstoff	81,773	81,990
Wasserstoff	6,907	7,036
Sauerstoff	11,320	10,974.

Es wird nicht überflüssig seyn, anzuführen, auf welche Weise ich meine Versuche angestellt habe, um ein reines Resultat hinsichtlich des Wasserstoffgases zu erhalten. Das mit Oel gefüllte Kügelchen wurde in die heiße Verbrennungsröhre gebracht, und unmittelbar darüber hin Kupferoxyd von der Temperatur des schmel-

zenden Zinns geschüttet, so daß dieses unmöglich wägbares hygroskopisches Wasser enthalten konnte.

Indem ich, obgleich von dem sorgfältigen Trocknen des Oels überzeugt, diese Vorsicht gebrauchte, muß ich mich um so mehr über die Abweichung meiner Resultate von denen Dumas's und Peligot's wundern. Sie fanden nämlich das Oel folgendermaßen zusammengesetzt:

Kohlenstoff	81,6
Wasserstoff	6,2
Sauerstoff	12,2.

Wäre das Oel nicht gut getrocknet gewesen, so hätte ich weniger Kohlenstoff erhalten müssen, als sie. Allein da ich diese Versuche oft wiederholt habe, wie sich aus dem Folgenden zeigen wird, so muß ich die Bestimmung des Wasserstoffgases, wie sie Dumas und Peligot gemacht, und also auch die des Sauerstoffgases, für unrichtig halten.

Ehe ich indessen zu einer näheren Beleuchtung der Versuche übergehe, will ich noch einige Analysen von echtem Zimmt- und anderen verwandten Oelen mittheilen.

Zimmtöl der Holländisch-Ostindischen Compagnie.

Es giebt in unserem Lande noch eine gewisse Quantität von Zimmtöl der Ostindischen Compagnie, welches ehemals für das beste, so man kannte, gehalten wurde. Der Hr. A. van der Hoop, Droguist dahier, überlief mir zur Untersuchung ein wenig davon aus einem Fläschchen, welches noch mit dem Stempel der Compagnie versehen, und also vollkommen echt war. Die Farbe, der Geruch und Geschmack lassen nichts zu wünschen übrig. Seine Zusammensetzung ist folgende:

- I. 0,5217 Grm. gaben 1,5380 Grm. Kohlensäure
und 0,3514 - Wasser
- II. 0,4125 Grm. gaben 1,2245 - Kohlensäure
das Wasser ging verloren.

Hieraus ergibt sich, daß dessen Zusammensetzung ist:
Koh-

	I.	II.
Kohlenstoff	81,511	82,081
Wasserstoff	7,480	
Sauerstoff	11,009	

und mithin nur so viel von der des eigen bereiteten ceylonschen Oels verschieden, wie Abweichungen gewöhnlichermassen in dergleichen Versuchen sich einstellen. Bemerken muß ich aber, daß ich dieses Oel nicht rectificirt habe, sondern bloß durch Chlorcalcium getrocknet, und übrigens so zum Versuch angewandt habe, wie es von der ostindischen Compagnie herrührte.

Javanisches Zimmtöl.

Die Colonie Java liefert Zimmtöl, welches in Hinsicht der chemischen und physikalischen Beschaffenheiten mit dem besten ceylonschen übereinkommt.

Die Zusammensetzung dieses Oels, das mir früher zum Behufe einer Untersuchung übergeben, und jetzt abermals destillirt und sorgfältig einige Tage über einen Ueberschuß von Chlorcalcium getrocknet wurde, ist folgende:

I.	0,1910 Grm.	gab.	0,5680 Grm.	Kohlensäure
			und 0,1260	- Wasser
II.	0,4202	-	gab. 1,2507	- Kohlensäure
			und 0,2716	- Wasser
III.	0,2800	-	gab. 0,1830	- Wasser
IV.	0,3370	-	gab. 0,2166	- Wasser
V.	0,2091	-	gab. 0,1346	- Wasser
VI.	0,3050	-	gab. 0,1960	- Wasser
VII.	0,2572	-	gab. 0,1657	- Wasser

Die Zusammensetzung dieses Oels ist demnach:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	82,229	82,301					
H	7,329	7,181	7,262	7,141	7,152	7,140	7,158
O	10,442	10,518.					

Hieraus ergibt sich also die vollkommene Uebereinstimmung der Zusammensetzung dieses Oels mit der des ceylonschen, nämlich derjenigen, die ich für das ceylonsche Oel gefunden habe, sowohl von dem eigen bereiteten, als von demjenigen der ostindischen Compagnie.

Ich habe noch speciell der Menge des Wasserstoffs erwähnt, um sie mit den Versuchen von Dumas und Peligot genau vergleichen zu können.

Chinesisches Zimmtöl.

Ich habe Oel aus chinesischem Zimmt, und also von dicken, weniger wohlriechenden Rinden bereitet; es ist minder wohlriechend als das ceylonsche Oel.

Dieses hat mir folgende Resultate gegeben:

0,2263 Grm. gaben 0,6672 Grm. Kohlensäure
0,1452 - Wasser.

Woraus die folgende Zusammensetzung sich ergibt:

Kohlenstoff	81,523
Wasserstoff	7,134
Sauerstoff	11,343.

Die Zusammensetzung ist mithin dieselbe, wie die des ceylonschen Zimmtöls, ungeachtet der Geruch dieses Oels weniger angenehm seyn mag.

Oel von Cassia-Blüthe.

Die Cassia-Blüthen stammen, nach Martius, von verschiedenen Baumarten her, welche aber noch nicht genau bekannt zu seyn scheinen.

Durch Digestion habe ich nach der früher gedachten Art aus denselben Oel bereitet, und dieses lang und gut getrocknet.

Die Zusammensetzung dieses Oels ist folgende:

I.	0,3540 Grm. gaben	1,0497 Grm. Kohlensäure
	und	0,2243 - Wasser
II.	0,2955 - gaben	0,8771 - Kohlensäure
	und	0,1890 - Wasser

III. 0,2585 Grm. gaben 0,1712 Grm. Wasser

IV. 0,3428 - gaben 0,2260 - Wasser.

Dieses auf hundert Theile berechnet, macht:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	81,993	82,072		
Wasserstoff	7,040	7,107	7,358	7,326
Sauerstoff	10,967	10,821.		

Obgleich der eigenthümliche Zimmtgeruch diesem Cassiaöl gänzlich fehlt, so zeigt es doch dieselbe Zusammensetzung als das beste Zimmtöl.

Hieraus ergibt sich auf's Neue, daß das wohlriechende Princip des Zimmtöls nicht untrennbar von dem Zimmt ist, sondern in dem Zimmt mit demselben verbunden ist, daß folglich chemisch echtes Zimmtöl diesen Geruch gänzlich würde entbehren können. Daß flüchtige Oele überhaupt keine Stoffe sind, welche aus *Einem* chemischen Körper bestehen, ist genugsam als bekannt anzunehmen. Der ceylonsche und javanische Zimmt könnte daher sehr wohl ein ätherisches Oel, mit wohlriechendem Stoff verbunden, enthalten, welches den anderen Oelen fehlt, und nur in den besten in einer kleinen Quantität angetroffen wird. — Ich werde hierauf ferner zurückkommen. Mit diesem Oel habe ich indess noch einen Versuch angestellt, um zu zeigen, daß ich nicht durch meine Schuld mehr Wasserstoff als Dumas und Peligot erhalten habe.

Cassiablüthen-Oel wurde mit frischem Chlorcalcium zu gleichem Gewichte 14 Tage lang aufbewahrt und bisweilen geschüttelt. Dann wurde das Oel über eine neue, eben so große Quantität Chlorcalcium zwei Stunden bei 100° C. digerirt, und darnach wieder über eine eben so große Quantität Chlorcalcium destillirt und unmittelbar zur Analyse angewandt.

0,7782 Grm. dieses Oels gaben 2,3267 Grm. Kohlensäure
und 0,5146 - Wasser.

Mithin ist die Zusammensetzung dieses Oels in 100 Th.:

Kohlenstoff	82,672
Wasserstoff	7,345
Sauerstoff	9,983.

Dieses Experiment möge die Genauigkeit und die Vorsicht, womit die übrigen unternommen sind, bestätigen.

Oel von Cortex Cassiae (Cassia-Rinden).

Diese wenig oder gar nicht riechenden Rinden haben bei Destillirung auch sehr wenig Oel gegeben. Der Geruch und Geschmack weicht wiederum von dem des Zimmtöls ab, jedoch nicht so bedeutend als von Flores cassiae (Cassia-Blüthe).

Die Zusammensetzung ist:

- I. 0,1803 Grm. gaben 0,5324 Grm. Kohlensäure
und 0,1200 - Wasser
- II. 0,1161 Grm. gaben 0,3446 Grm. Kohlensäure
und 0,7310 - Wasser.

Hieraus ergibt sich die folgende Zusammensetzung dieses Oels in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	81,618	82,069
Wasserstoff	7,393	6,994
Sauerstoff	10,959	10,937.

Bemerkung über diese Oele.

Bei der Analyse dieser Oele hat sich eine und dieselbe Zusammensetzung ergeben, wenigstens eine Uebereinstimmung der Bestandtheile, welche zeigt, daß sie alle denselben Ursprung haben, und die uns berechtigt, sie alle dieselben Oele zu nennen; Oele, die bloß von geringeren und unmerklicheren Beimischungen einen anderen Geruch, Farbe und Geschmack erhalten, aber gewiß doch gleiche Kräfte besitzen, und für gleiche chemische Stoffe gehalten werden müssen.

Dumas und Peligot setzen, nach Liebig und Wöhler, welche ein Benzoyl in dem Oleum laurocerasi angenommen haben, ein Cinnamyl voraus, und sind der Meinung, daß das Zimmtöl eben so gut ein Hydrure von Cinnamyl heißen könne, als bitteres Mandelöl als ein Hydrure von Benzoyl angesehen werden kann.

Ueberdies haben Dumas und Peligot, nach ihren Versuchen, welche ich neunzehn Mal wiederholt habe, die folgende Zusammensetzung des Oels angenommen:

	Gefunden.	Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	81,6	82,1	18
Wasserstoff	6,2	5,9	16
Sauerstoff	12,2	12,6	2.

Nach ihnen würde also das Cinnamyl zusammengesetzt seyn aus $C^{18}H^{14}O^2$, das, mit 2 At. Wasserstoff verbunden, den Cinnamyl-Wasserstoff oder das Zimmtöl gäbe, dessen Zusammensetzung seyn würde $C^{18}H^{16}O^2$.

Diese Meinung über das Daseyn eines Cinnamyls schließt sich an die früheren Angaben von Wöhler und Liebig über das Benzoyl und dessen Hydrure an, wofür die Formeln $C^{14}H^{10}O^2$ und $C^{14}H^{12}O^2$ sind. Gleichwie diese letzteren Chemiker für das Benzoyl, haben Dumas und Peligot für das Cinnamyl eine Zimmtsäure ($C^{18}H^{14}O^3$), ein chlorwasserstoffsäures Cinnamyl ($C^{18}H^{14}O^2 + H^2Ch^2$) u. s. w. aufgestellt.

Soll aber die Zusammensetzung dieser Stoffe gerechtfertigt seyn, so ist unumgänglich nöthig, daß das Cinnamyl und dessen Hydrure auch wirklich so zusammengesetzt seyen, als jene Chemiker es angegeben haben. Diefes habe ich jedoch nicht bestätigt gefunden.

Nehmen wir die von mir gefundenen Resultate an, so ist die Zusammensetzung des Oels:

			Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	20 At.	1528,740	81,92	81,99
Wasserstoff	22 -	137,275	7,36	7,29
Sauerstoff	2 -	200,000	10,72	10,82
		<hr/>	<hr/>	<hr/>
		1866,015	100,00	100,00

Diese ist merklich verschieden von $C^{18}H^{14}O^2$, welche Dumas und Peligot gegeben und aus drei Versuchen abgeleitet haben, wovon nur ein einziger ganz glücklich gelang. Sie haben namentlich drei Versuche aufgeführt: in einem dieser Versuche ist das Wasser verloren gegangen, und einem anderen haben sie weiße Dämpfe wahrgenommen, so daß diese Experimente ganz unsicher sind. Es bleibt daher nur ein einziger genauer Versuch übrig, wodurch der Wasserstoff festgesetzt seyn könnte.

Nach der Formel $C^{20}H^{22}O^2$ müssen also alle Zusammensetzungen vom Cinnamyl reducirt werden, und, wenn das Zimmtöl das Hydrure des Cinnamyls ist, muß letztere es durch $C^{20}H^{20}O^2$ ausgedrückt werden.

Gedachte Analysen bedürfen aber alle einer Prüfung durch die Bestimmung der Sättigungscapacität des Oels. Dumas und Peligot haben diese bestimmt und durch ihr Resultat dabei eine Bestätigung für die Richtigkeit ihrer Analysen gefunden; es war mir daher ein solcher, mit größter Vorsicht angestellter Versuch von hoher Wichtigkeit.

Zur Bestimmung des Sättigungsvermögens kann man Salzsäuregas anwenden, mit dem sich das Oel in einem bestimmten Verhältnisse verbindet. Ein solcher Versuch ist indeß bei einem flüchtigen Stoff immer mit einiger Schwierigkeit verbunden. Läßt man das Gas über das Oel streichen, so verdunstet das Oel. Und wenn man auch das Oel in das trockne Gas bringt und es sich hiermit sättigen läßt, findet sich doch nicht die wahre Quantität, welche es aufnimmt; denn auch hierbei geht

Oel verloren, das in dem Gas verdunstet. Das Gas wird vom Oele, und der Oeldampf wiederum durch das Gas angezogen. Zur Bestätigung Folgendes:

1) 1,3676 Grm. Oel der ostindischen Compagnie einige Tage lang im trocknen Salzsäuregas stehen gelassen, hatten 0,2847 Grm. oder 20,818 Proc. an Gewicht gewonnen.

2) 1,5112 Grm. von Cassia-Blüthe während derselben Tage im trocknen Salzsäuregas stehen gelassen, erlangten eine Gewichtszunahme von 0,2999 Grm. oder 19,845 Procent.

Daraus ergibt sich die Zahl der Atome des Oels der

ostindischen Compagnie.

2186

Cassia-Blüthe.

2296.

Diese Quantitäten sind, den Resultaten der früheren Versuche gemäß, zu groß, was von der durch die Ausdünstung des Oels entstandenen Gewichtsabnahme herrührt; sie zeigen inzwischen, daß beide Oele wiederum gleiche Atomenzahl enthalten, und deshalb habe ich ihrer erwähnt.

Durch die Volume des Salzsäuregases, *vor* und *nach* der Untersuchung gemessen, kommt man der Wahrheit näher. Indefs vollkommen ist auch diese Verfahrensart nicht. Man bedient sich eines, mit einer bekannten Quantität gut getrockneten Oel angefüllten Fläschchen, läßt dieses verschlossen unter Quecksilber in ein graduirtes Glückchen eintreten, öffnet das Fläschchen in dem Gase, und überläßt es sich selbst, bis die Quantität Gas nicht mehr vermindert wird. Nach diesem übrigens genugsam bekannten und gebräuchlichen Verfahren wünschte ich auch die Quantität des salzsauren Gases zu bestimmen, welche durch Zimmt- und Cassiaöl aufgenommen wird. Dieses Verfahren aber ist vielen Irrthümern unterworfen. Man muß zuerst bei einem solchen Versuche sich destillirten oder besser chemisch reinen Quecksilbers be-

dienen, da in dem gewöhnlichen und in dem in den Gefäßen des Laboratoriums enthaltenen viele Metalle befindlich sind, welche Salzsäure verschlucken, und dessen Quantität, in einer graduirten Glocke aufbewahrt, vermindern. Diese Verminderung beträgt, mit nicht sehr unreinem Quecksilber, innerhalb einiger Tage mehrere Kubikcentimeter.

Aber bei dem Zimmt- und Cassiaöl giebt es noch eine besondere Ursache zur Unrichtigkeit. Wenn dieses Oel in dem Gase aufbewahrt wird, so nehmen die Wände der Glocke und die Oberfläche des Quecksilbers eine farblose, ölichte, flüssige Materie auf, deren Zusammensetzung noch zu untersuchen ist. Diese flüchtige Substanz bedeckt das reinste Quecksilber, welches mit Salzsäuregas in Berührung steht, rasch mit einem grauen Häutchen, das stets dicker und dicker wird, und macht, daß dieses Quecksilber, wie unfähig es auch an sich übrigens dazu ist, Salzsäure verschluckt.

Ich behaupte nun zwar nicht, daß meine hiermit angestellten Versuche ganz der Wahrheit entsprechen, im Gegentheil erwähne ich nur eines, um damit zu bestätigen, daß sie zu unrichtigen Schlüssen führen.

0,3499 Grm. javanisches Zimmtöl hatten innerhalb 14 Tagen, bei 760^{mm} und 0° C., ein Volum Gas von 152,39 C. C. oder 0,248362 Grm. Gas aufgenommen, woraus sich die Atomenzahl = 631,038 ergeben würde. — 100 Gewichtstheile Oel würden mithin 70 Gewichtstheile Gas verschlucken.

Dumas und Peligot haben gefunden, daß 100 Gewichtstheile Zimmtöl 26,9 Gewichtstheile Salzsäure verschlucken, womit sie ihre Analyse bestätigen. Diefes gab die Atomenzahl 1677,3, während dieselbe, nach der Quantität des verschluckten Salzsäuregases berechnet, = $1692 \text{ C}^{18} \text{H}^{16} \text{O}^2 + \text{Ch}^2 \text{H}^2$ wird.

Da ich mich auf die Resultate meiner mit Vorsicht angestellten Versuche nicht verlassen kann, so kann ich

nich eben so wenig auf die Versuche von Dumas und Peligot stützen.

Dumas und Peligot haben diesen Versuch mit Ammoniak wiederholt. Zimmtöl vereinigt sich sowohl mit Basen als mit Säuren. Für Ammoniak fanden sie, daß 100 Gewichtstheile Oel 12,3 Ammoniak an Gewicht annehmen, wornach die Atomenzahl des Oels $= 1676$ aus $C^{16}H^{16}O^2 + Az^2H^6$ sich ergeben würde; was folglich wiederum ihre Analyse bestätigte.

Ammoniak, worin Zimmtöl aufbewahrt wird, läßt dem Quecksilber eine reine Oberfläche, wobei auch keine Verdunstung einer flüchtigen Flüssigkeit statt hat. Deshalb hielt ich einen Versuch dieser Art mit dem Ammoniak für zweckmäfsig.

Diesen Versuch habe ich mit javanischem Zimmtöl wiederholt, und erhielt folgendes Resultat: 0,5695 Grm. Oel mit 178 C.C. trocknen Ammoniakgases während 12 Tage in Verbindung gesetzt, bei $758^{\text{mm}},5$ und 15° , liefsen bei $759^{\text{mm}},3$ und 14° C. an Gas unverschluckt übrig 86 C.C. Mithin verschluckte diese Quantität Oel, bei 0° C. und 760^{mm} , 86,56 C.C. oder 0,06648 Grm. Ammoniak. Daraus ergibt sich die Atomenzahl des Oels $= 918,7$ oder dieses zwei Mal genommen:

1837,4.

Die Zusammensetzung dieser Ammoniakverbindung ist mithin so, daß 100 Th. Zimmtöl 11,67 Ammoniak aufnehmen. Hierin sind an:

	Wasserstoff.	
100 Zimmtöl	7,36	3,61
11,67 Ammoniak	2,0376	1

oder $3,61 \times 6 = 21,66 = 22$ Atome Wasserstoff in dem Zimmtöl.

Derselbe Versuch für Cassiablüthen - Oel wiederholt, gab:

0,5260 Oel bei $758^{\text{mm}},5$ und 15° C. mit 168 C.C.

trocknen Ammoniakgases in Berührung gesetzt, liefen bei $759^{\text{mm}},3$ und 14° an Ammoniak übrig 126 C.C. Folglich nahm diese Quantität bei 0° und 760^{mm} an Ammoniak auf 39,12 C.C. oder 0,030045 Grm. Woraus die Atomzahl des Oels:

$$=1877,4.$$

100 Th. Cassiaöl nehmen demnach 5,71 Ammoniak auf. Hierbei sind:

	Wasserstoff.	
100 Cassiaöl	7,36	7,38
5,71 Ammoniak	0,9969	1

oder $7,38 \times 3 = 22,14 = 22$ At. Wasserstoff in dem Cassiaöl.

Hieraus ergibt sich also, daß das Cassiaölblüthen-Oel halb so viel Ammoniak aufnimmt als das Zimmtöl. Die Farbe, die Härte und andere in die Sinne fallende Eigenschaften der Verbindung sind dieselben, bloß die Vereinigung des Zimmtöls verliert in derselben Zeit das Doppelte an Ammoniak als das Cassiaöl. Es ist also möglich, daß die Verbindung mit Ammoniak des Cassiaöls aus 1 Atom Oel und 1 Atom Ammoniak, die des Zimmtöls aber aus 1 At. Oel und 2 At. Ammoniak gebildet ist. Folglich wird das Zimmtöl eine basische Verbindung darstellen, welches ich, des Unterschiedes wegen in dem Verluste der gedachten Verbindung, für wahrscheinlich halte. Ist dies der Fall nicht, so würde das Cassiaölblüthen-Oel die Zahl 3754,8 haben, und mithin die polymerische Modification des Zimmtöls seyn.

Dieser besondere Umstand beim Cassiaöl bewog mich, dieses Experiment mit einer anderen Quantität eines von mir selbst bereiteten Oels zu wiederholen:

0,7504 Cassiaölblüthen-Oel. — Ammoniak vor dem Versuch, bei $749^{\text{mm}},5$ und $14^{\circ},5$ C., 192,0 C.C. — Ammoniak nach dem Experiment, bei 758^{mm} und $10^{\circ},5$, 69,5.

Mithin Ammoniak aufgenommen an Gewicht 0,086107,
was in 100 Theilen macht:

Ammoniak	10,29
Cassiaöl	89,71
	<hr/> 100,00.

Die Atomenzahl des Cassiaöls nach diesem Experiment ist also:

1869,1,

und die Anzahl Wasserstoffatome, hieraus für das Cassiaöl hergeleitet, wiederum 22.

Diese Differenz ist wichtig, allein blofs dem Umstand zuzuschreiben, dafs die Verschluckung des Ammoniaks, wenn sie bis zur Hälfte gekommen ist, einige Zeit still steht. Das Zimmtöl hat die gleiche Eigenschaft.

Ein wenig atmosphärische Luft in den Glöckchen, mit dem Ammoniak vermischt, kann bewirken, dafs das Oel nur die Hälfte des Ammoniaks aufnimmt. Diese wiederholte Bestätigung meiner Analysen kann keinen Zweifel übrig lassen, dafs die Zusammensetzung dieser Stoffe folgende seyn wird:

Cinnamyl	$C^{20}H^{20}O^2$
Cinnamylwasserstoff	$C^{20}H^{22}O^2$
Chlorwasserstoffsaur. Cinnamyl	$C^{20}H^{22}O^2 + Ch^2H^2$
Basisches Cinnamure des Ammoniaks (Verb. d. Zimmtöls)	$C^{20}H^{22}O^2 + Az^2H^6$
Neutrales Cinnamure des Ammoniaks (Verbindung des Cassiahlüthe-Oels)	$C^{20}H^{22}O^2 + Az^2H^3.$

Zimmtsäure.

Dumas und Peligot erhielten von Fremy in Versailles Krystalle, welche in altem Zimmtöl entstanden waren, zur Untersuchung. Sie nennen diesen Stoff

Zimmtsäure, und gestalten dessen Zusammensetzung so, daß das Zimmtöl 2 At. Sauerstoff aus der Luft aufnehmen müsse, um diese Säure zu bilden, welche überdies OH^2 mit sich als Krystallwasser verbunden enthielte.

Von den Krystallen aus Zimmtöl haben sie eine Analyse gemacht, und für deren Zusammensetzung gefunden:

	I.	II.	Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	73,78	73,19	18	1377,3	73,4
Wasserstoff	5,55	5,80	16	100,0	5,3
Sauerstoff	20,67	21,01	4	400,0	21,3
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00		<hr/> 1877,3	<hr/> 100,0.

Diese krystallisirte Säure, mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt, hat ihnen weißo Plättchen gegeben.

Die Zusammensetzung dieses Silbersalzes war:

	I.	II.
Zimmtsäure	55,0	54,8
Silberoxyd	45,0	45,2
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0.
Zimmtsäure	1764,8	54,9
Silberoxyd	1451,0	45,1
	<hr/> 3215,8	<hr/> 100,0.

Dieses Salz verbrannt, hat ihnen gegeben:

	I.	II.	Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	77,3	78,0	18	1377,3	78,0
Wasserstoff	5,1	5,4	14	87,5	4,9
Sauerstoff	17,6	16,6	3	300,0	17,1
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0		<hr/> 1764,8	<hr/> 100,0.

Hieraus ergibt sich die Zusammensetzung der Zimmt-

säure $= \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^8 + \text{H}^2\text{O}$, was, mit der Zusammensetzung des Zimmtöls verglichen, ihnen gezeigt hat, daß Zimmtsäure bloß durch Oxydation aus diesem Oele müsse gebildet worden seyn; die Resultate meiner Analyse be-
 rechtigen mich jedoch, wie ich glaube, zu einer abweichenden Meinung.

Ich wiederholte diese von Dumas und Peligot mit jenen Krystallen angestellten Versuche, und untersuchte ähnliche aus Cassiaöl, um sie mit denen des Zimmtöls zu vergleichen. Mein zu früh verstorbener Zögling, Hr. van Nerum, hatte mir bereits vor einigen Jahren eine gewisse Quantität derselben aus ceylonschem Oel überlassen, und die Hh. de Vriese und Eickma waren dermalen so gütig, mir dieselbe von Zimmtwasser und Cassiaöl zu geben, so daß ich also, im Besitze einiger Unzen dieser letzteren, im Stande war, viele Versuche mit denselben anzustellen.

Diese rohen, aus Zimmt- und Cassiaöl erhaltenen Krystalle bestehen, aufser einer Säure, auch noch aus einem Harze, welches zugleich gebildet worden ist. Deshalb kann also die Bildung der Zimmtsäure keine bloße Oxydation des Zimmt- oder Cassiaöls seyn. Wenn man diese Krystalle in Wasser kocht, so wird die Säure aufgelöst; filtrirt man schnell durch ein warmes Filtrum, so krystallisirt sie zu glänzenden, wie weiße Perlmutter aussehenden Schüppchen, sowohl die aus Cassia- als die aus Zimmtöl, wie Dumas und Peligot dieses vom Zimmtöl bemerkt haben. Mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt, habe ich keine Plättchen erhalten, sondern einen flockigen Niederschlag, welcher weiß von Farbe war, und mit Wasser abgespült wurde. Da dieses Salz indess im Wasser nicht unauflöslich ist, so bin ich der Meinung, daß ich mit einer mehr concentrirten Auflösung gearbeitet habe.

Die Zusammensetzung des Silbersalzes war die folgende:

- I. 0,1094 Grm. Silbersalz von Cassiaöl hinterließen nach der Verbrennung 0,0464 Silber.
 II. 0,0892 Grm. Silbersalz von Zimmtöl hinterließen nach der Verbrennung 0,0379 Silber.

Folglich bestehen diese Silbersalze aus:

	I. von Cassiaöl.	II. von Zimmtöl.
Zimmtsäure	54,46	54,64
Silberoxyd	45,54	45,36.

Demnach wird die Zahl der Atome dieser Säuren:

I.	II.	Dumas und Peligot.
1736	1748	1794,8.

Sie sind also von gleicher Zusammensetzung.

Die Quantität Sauerstoff in I ist:

Zimmtsäure	9,263	3
Silberoxyd	3,138	1.

Es giebt also 3 At. Sauerstoff in der Säure.

Die Zersetzung dieser Salze bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gab:

- I. Zimmtöl-Silbersalz 0,6414 Grm. oder 0,3481 Säure gaben 0,9711 Kohlensäure und 0,1734 Wasser.
 II. Cassiaöl-Silbersalz 0,4138 oder 0,2259 Säure gaben 0,6366 Kohlensäure und 0,1150 Wasser.

Daraus ergibt sich die Zusammensetzung dieser Säure.

	I.	II.
Kohlenstoff	77,133	77,820
Wasserstoff	5,535	5,566
Sauerstoff	17,322	16,614.

Das ist dieselbe, wie die der beiden Säuren aus Zimmt- und Cassiaöl.

Berechnen wir deren Zusammensetzung nach dem Mittel der durch uns aus dem Silbersalze gefundenen Atomenzahl der Säure, so erhalten wir:

	Atome.		
Kohlenstoff	18	1375,866	78,04
Wasserstoff	14	87,357	4,95
Sauerstoff	3	300,000	17,01
		<hr/> 1763,223	<hr/> 100,00.

Von reinen silberweißen Blättchen, welche sich aus dem mit Cassiaöl gekochten Wasser absetzen:

0,8860 Grm. gaben 2,3603 Grm. Kohlensäure und 0,4479 Grm. Wasser, also in 100 Theilen:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,659	18	73,22
Wasserstoff	5,685	16	5,33
Sauerstoff	20,656	4	21,33.

Hieraus ergibt sich zunächst, daß die Säure des Cassiablüthen-Oels dieselbe ist, als die aus ceylonschem Zimmtöl, ein neuer Beweis, daß alle die erwähnten Oele einander gleich sind.

Am Schluß der Aufzählung dieser Versuche kann ich nicht umhin, auf die Verschiedenheit meiner Resultate von denen Dumas's und Peligot's aufmerksam zu machen, nämlich, daß die Bildung der Säure in den alten Oelen nicht auf einer bloßen Oxydation beruht, daß ihre Versuche sich nicht an die von Liebig und Wöhler über das bittere Mandelöl anschließen, und daß das Daseyn eines Cinnamyls sich nicht bestätigt findet.

Indem sich Zimmtsäure aus den alten Oelen absetzt, wird eine beträchtliche Quantität Harz gebildet, und dadurch das Oel dunkel von Farbe, während die Zimmtsäure silberweiß ist. Wenn dieses Harz seiner Zusammensetzung nach bestimmt würde, so wird es näher bestätigen, was unsere Versuche überzeugend dargethan haben: daß das Oel durch Aufnahme von Sauerstoff nicht bloß in Zimmtsäure umgewandelt wird, was ausserdem schon die Betrachtung der Farbe des alten Oels andeuten könnte.

Uebrigens habe ich die übrigen von Dumas und Peligot aus Zimmtöl, durch Verbindung mit anderen Körpern, dargestellten Stoffe nicht genug untersucht, um darüber jetzt entscheiden zu können.

Es bleibt mir noch übrig, die Wirkung des Kalis auf diese Oele zu untersuchen.

Wirkung des Kalis auf die angeführten Oele.

So weit ich die chemischen Eigenschaften der erwähnten Oele untersucht habe, hat sich kein wirklicher Unterschied zwischen denselben gezeigt. Mit Salzsäuregas z. B. in Berührung gestellt, erleiden alle dieselbe Umwandlung, in Farbe, in Consistenz u. s. w., wie das beste Zimmtöl, mit Chlor, Ammoniak und Salpetersäure ebenfalls; folglich liegt auch hierin eine Bestätigung, daß Cassiarinde- und Cassiablüthen-Oel chemisch dieselben Oele wie das Zimmtöl sind.

Dieses gilt auch hinsichtlich der Wirkung des Kalis auf diese Oele, welche auf alle dieselbe ist. Dumas und Peligot haben aber diese Wirkung nicht genau angegeben, und da es ihnen bei der Behandlung des Oels mit Kali nicht darum zu thun war, das Oel in verschiedenartige Bestandtheile möglichst zu trennen, so habe ich mich etwas ausführlicher in diese Untersuchung eingelassen.

Daß manches flüchtige Oel aus einer Säure, verbunden mit anderen Oelen als Basis, besteht, ist bekannt.

Ich fing meine Untersuchung damit an, das Zimmt- und Cassiaöl mit Aetzkallilauge zu schütteln.

Wenn die Kallilauge schwach ist, so hat gar keine Verfärbung des Oels statt; die Flüssigkeit wird milchweiß, und kein einziger Tropfen Oel kommt an die Oberfläche. Ist die Lauge stark, so wird die Flüssigkeit sofort braun, es entsteht sogar eine braune Materie, welche, durch hinzugefügtes Wasser, eine Schicht braunen Oels auf der Oberfläche bildet. Das Oel ist dann zer-

setzt

setzt worden und in Wasserstoff-Benzoyl verändert. Blanchet ist der Meinung, daß das Zimmtöl aus zwei Oelen bestehe, wovon das eine sich in Kali auflöst, das andere aber sich damit nicht vereinigt ¹⁾; indess bei Anwendung von schwacher Kalilauge (z. B. 1 Th. concentrirter Lauge auf 40 Th. Wasser) löst sich alles Zimmtöl in derselben auf, und durch Hinzufügung von verdünnter Schwefelsäure scheidet man dasselbe unverändert wieder ab. Ein Gleiches hat beim Cassiaöl statt.

Bei Destillation dieser Oele mit einer starken Kalilauge ging ein Oel über, welches leichter als Wasser war, und einen gemischten Geruch von Zimmtöl und Wasserstoff-Benzoyl (Bittermandelöl) hatte. Daraus ergab sich also deutlich, daß das Oel zersetzt worden war. Dumas und Peligot sagen, das Oel werde nicht also zersetzt, sondern destillire unverändert über.

Die Analyse des überdestillirten Oels von Cassia-
blüthen-Oel gab Folgendes:

- I. 0,3262 Grm. Oel 0,9565 Kohlensäure u. 2186 Wasser
II. 0,2512 " " 0,7346 "

Es besteht daher dieses Oel aus:

	I.	II.
Kohlenstoff	81,080	80,861
Wasserstoff	7,416	
Sauerstoff	11,474.	

Demnach ist die theoretische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	18 At.	80,9
Wasserstoff	20 -	7,3
Sauerstoff	2 -	11,8.

Vergleichen wir nun die Zusammensetzung des rohen

1) Magazin für Pharmacie, Bd. VII S. 163. — Blanchet fand die Zusammensetzung des Zimmtöls:

Kohlenstoff	81,44
Wasserstoff	7,68
Sauerstoff	10,88.

Oels von Cassia-Blüthe mit der dieses letzteren Oels, so ergibt sich, dafs das Cassiaöl 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Wasserstoff verloren hat, um dieses Oel darzustellen.

Dumas und Peligot sagen, wenn man ein Stück kaustisches Kali mit Zimmtöl erhitze, so werde Wasserstoffgas daraus getrieben. Ein Gleiches hat statt, wenn man das Oel über einer kaustischen Lauge destillirt, wobei die Masse schwarz wird und Kohle zurückbleibt, Auf diese Weise verliert man eine grofse Quantität Oel, und bekommt durch Destillation über Kali nur wenig von dem angewandten wieder.

Nachdem die Destillation kein Oel mehr gab, fügte ich Schwefelsäure zu der übrig gebliebenen Masse und erhitze dieselbe aufs Neue. Bald zeigten sich weifse Dämpfe, welche sich in dem kälteren Theil des Retortenhalses verdichteten, und sich hie und da krystallförmig, doch meistens in Massen anlegten. Dieser Stoff hatte einen eigenen Geruch, konnte durch Alkohol und Aether aufgelöst werden, ingleichen durch siedendes Wasser, und krystallisirte daraus bei Abkühlung in silberweifsen Blättchen. Nachdem er durch mäßige Wärme geschmolzen worden, war er sublimirbar, reagirte sauer, konnte mit Basen verbunden und mit Alkalien neutral gemacht werden. Hieraus geht also hervor, dafs er eine Säure war.

Nicht unter allen Umständen wird aus Zimmt- oder Cassiaöl durch Destillation gleich viel von dieser Säure gewonnen; am meisten von ihr erhält man, wenn man eine starke Kalilauge anwendet, die Destillation bei mäßiger Wärme vollführt, dann, wenn kein Oel mehr übergeht, starke Schwefelsäure in kleinem Ueberschufs hinzusetzt, und nun bei steigender Hitze mit dem Destilliren fortfährt.

Dumas und Peligot haben behauptet, dafs, wenn man Zimmtöl mit kaustischem Kali erhitze, Wasserstoff-

gas ausgetrieben und ein Salz gebildet werde, welches wahrscheinlich ein zimmtsaurer sey. Der Geruch aber von Wasserstoff-Benzoyl, welcher sich an dem übergehenden Oele spüren liefs, deutet mehr auf Benzoösäure. Man vergleiche in dieser Hinsicht folgende Untersuchung, die ich angestellt habe.

Die Säure, so wie dieselbe sich bei der Bereitung ergab, wurde in siedendem Wasser aufgelöst, durch Papier filtrirt, um dieselbe von dem noch anhängenden Oele zu trennen. Die durch Abkühlung getrennten Schüppchen wurden aufs Neue in siedendem Wasser aufgelöst und filtrirt. Die nun silberweißen Krystalle wurden zwischen Fliesspapier ausgedrückt und 24 Stunden im luftleeren Raum über Chlorcalcium getrocknet.

Die Analyse gab:

I. 0,3567 Grm. gab. 0,8971 Kohlensäure u. 0,1694 Wasser

II. 0,2960 - - 0,7472 - - 0,1400 -

oder in 100 Gewichtstheilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	69,539	69,798
Wasserstoff	5,277	5,254
Sauerstoff	25,184	24,948.

Um die Sättigungscapacität der Säure zu bestimmen, wurde dieselbe durch Ammoniakflüssigkeit neutralisirt, und diese Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; dabei entstand ein rein weißer flockiger Niederschlag, welcher auf zweifache Art angewandt wurde:

I. 0,206 Grm. bei 120° C. getrockn. gab 0,097 Silb. 1)

II. 0,220 Grm. bei 100° C. und darnach 24 Stunden unter der Luftpumpe über Chlorcalcium getrocknet, gaben 0,103 Silber.

III. 0,866 auf letztere Weise getrocknet, gab. 0,404 Silber.

1) Durch das Trocknen dieses Silbersalzes bei 120° wird es etwas gelb gefärbt. 0,866 Grm. verloren dabei 0,002 an Gewicht, welches mithin keinen Fehler in der Berechnung giebt.

Darnach ist die Zusammensetzung dieses Silbersalzes:

	Säure.	Oxyd.
I.	49,43	50,57
II.	49,72	50,28
III.	49,90	50,10

Also im Mittel 49,68 50,32

Woraus die Atomenzahl 1433,15 sich ergibt; der Sauerstoffgehalt ist also:

	Sauerstoff.	
Säure	10,433	3 At.
Silberoxyd	3,457	1 -

Eine Zersetzung des bei 100° C. und darauf über Chlorcalcium im luftleeren Raume getrockneten Silbersalzes zeigte, dafs:

I. 0,5888 Grm. gaben 0,1340 Wasser

II. 0,6855 Grm. - 0,9320 Kohlensäure.

Welches in 100 Gewichtstheilen giebt:

Kohlenstoff	75,670
Wasserstoff	5,089
Sauerstoff	19,241.

Hieraus geht also klar hervor, dafs die so gebildete Säure Benzoëssäure, und keine Zimmtsäure ist.

Die Zusammensetzung der Benzoëssäure ist nämlich ¹⁾:

C.	14 At.	1071,28	69,25	14 At.	1071,28	74,7
H.	12 -	75,00	4,86	10 -	62,50	4,3
O.	4 -	400,00	25,89	3 -	300,00	21,0

Sublim. S. 1546,28 100,00. Trockn.S. 1433,78 100,0.

Stellen wir eine Vergleichung zwischen den Resultaten unserer Analysen der krystallisirten Säure, des Silbersalzes und der hierin enthaltenen Säure mit den hier angegebenen Zusammensetzungen der Benzoëssäure an, so ergibt sich als Thatsache, dafs die Säure, welche

1) Dumas, *Ch. Ap. aux Art.*, T. V p. 198.

durch Kali aus Cassiaöl erzeugt und durch Schwefelsäure getrennt wird, aus der Zersetzung des Oels entstanden, und dafs folglich keine Zimmtsäure hier hervorgebracht ist. Vergleicht man die Zusammensetzung der Benzoë- und Zimmtsäure mit einander, so gestalten sich beide Säuren merklich verschieden, obwohl sie viele Eigenschaften mit einander gemein haben. Wer nur die Eigenschaften in Betracht zieht, wird keinen oder nur einen geringen Unterschied zwischen beiden auffinden.

Eine Vergleichung von den aus beiden Säuren gebildeten verschiedenen Salzsarten hoffe ich nächstens anzustellen. Die zimmtsaurer Salze sind noch gar nicht, die benzoësauren nur wenig bekannt.

Aus allem, was bisher gesagt worden, erhellt genugsam, dafs das Cassia-Blüthen-Oel wirklich durch Kali zersetzt wird, und dafs also dieses Oel nicht aus einer Säure und einem basischen Oele, wie einige andere flüchtige Oele, besteht. Ich habe mich aber bei diesen Versuchen nicht allein auf Cassia-Blüthen-Oel beschränkt, sondern dieselben auch mit Zimmtöl wiederholt, und zwar mit selbst bereitetem ceylonschen Zimmtöl, ferner mit dem aus javanischen Zimmt bereiteten und mit dem Oele der ostindischen Compagnie. Aus allen erhielt ich durch Destillation mit einer starken Kalilauge erst ein flüchtiges Oel, das nach Wasserstoff-Benzoyl roch, und, nach der Behandlung mit Schwefelsäure, von dem Kali abgeschieden, Benzoëssäure, deren Eigenschaften zu erforschen ich mich begnügte, damit unsere Untersuchung keine unnöthige Ausdehnung erhielt.

Das Oel, welches bei der Destillation des Zimmt- oder Cassiaöls mit Kali übergeht, ist indess kein reines Oel. Es ist wirklich eine Verbindung zweier oder mehrerer Oele. Zuerst findet sich darin Zimmt- und Bittermandelöl; indess da das überdestillirte Oel leichter als Wasser ist, so mufs noch ein drittes Oel darin enthalten seyn.

Durch wiederholte Rectification über Kali verändert sich die Zusammensetzung dieser Oele. Oel z. B. von Cassiablüthe drei Mal über eine neue Quantität Kalilauge rectificirt, lieferte die folgenden Resultate:

0,3024 Grm. gaben 0,9046 Kohlensäure und 0,2186 Wasser oder in 100 Gewichtstheilen:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	82,715	36	83,1
Wasserstoff	8,032	42	7,9
Sauerstoff	9,253	3	9,0
	<hr/> 100,000		<hr/> 100,0.

Wenn man alle diese Oele für eigene Oele nähme, so könnte man das Reich der ätherischen Oele noch bedeutend vergrößern.

Es ist merkwürdig, daß aus dem Kali, welches zum Behnfe dieser wiederholten Rectificationen des letzteren Oeles angewendet wurde, jedesmal durch Schwefelsäure, Benzoësäure abgeschieden werden konnte, daraus geht hervor, daß bei der ersten sowohl als bei der zweiten Rectification Cassia- oder Zimmtöl unverändert entweicht, später aber sich zersetzt, so daß man sogar, vermöge der fortgesetzten Destillation der abdestillirten Oele über neues Kali, alle Oele zersetzen und in Benzoësäure umwandeln kann.

Es wäre freilich nicht unzweckwidrig gewesen zu erforschen, wie viel Benzoësäure das Kali aus einer gewissen Quantität Oel fähig ist zu erzeugen; ich habe mich aber in eine Untersuchung dieses Punktes nicht eingelassen, nur so viel bin ich im Stande zu sagen, daß 50 Grm. Cassiaöl mir einmal bei einer unbekannten Quantität Kali etwa 2,5 Grm. Benzoësäure lieferten, mithin 47,5 desselben zersetzt worden waren, während die Masse, welche in der Retorte zurückblieb, schwarz war. Obgleich ich keine Quantitäten bestimmte, so bin ich über-

zeugt, oft drei bis vier Mal mehr Benzoësäure erhalten zu haben.

Schließlich habe ich noch zu bemerken, daß die Bildung der Benzoësäure nicht durch die hinzugesetzte Schwefelsäure bedingt wird, sondern diese jene bereits gebildete Säure nur von dem Kali ausgeschieden hat. Zimmtöl mit Schwefelsäure destillirt, wurde gänzlich zersetzt, und ließ keine Spuren von Benzoësäure zurück.

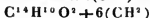
Aus einer Vergleichung des Bittermandelöls und der Benzoësäure mit dem Zimmtöle, so wie unsere Versuche seine Zusammensetzung dargethan haben, lassen sich viele angeführte Punkte erklären.

Die Zusammensetzung dieser Stoffe ist nämlich in Atomen:

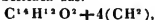
	Benzoyl.	Bittermandelöl.	Benzoë-säure.	Zimmtöl.	Zimmt-säure.
Kohlenstoff	14	14	14	20	18
Wasserstoff	10	12	10	22	14
Sauerstoff	2	2	3	2	3.

Wird Bittermandelöl mit Kali erhitzt, so wird unter Austreibung von Wasserstoffgas Benzoësäure gebildet. Da nun aber auch Wasserstoffgas ausgetrieben und Benzoësäure gebildet wird, wenn man Zimmtöl mit Kali erhitzt, so läßt sich annehmen, daß das Zimmtöl erst in Bittermandelöl umgewandelt werde wie auch der Geruch des abdestillirten Oels bestätigt.

Das Zimmtöl ist mithin als eine Verbindung von Benzoyl mit Kohlenwasserstoff (CH^2) anzusehen, oder als:



das ist, 1 At. Benzoyl mit 6 At. Kohlenwasserstoff verbunden, bildet Zimmtöl. — Bittermandelöl und ein Oel, welches wieder in Zusammensetzung mit dem Kohlenwasserstoff übereinstimmt, destillirt, unter Einwirkung von Kali auf Zimmtöl über, denn das, S. 417, angeführte Oel scheint zu bestehen aus:



woraus sich ergibt, daß 2 At. Kohlenstoff als Kohle von den ursprünglichen Bestandtheilen des Zimmtöls abgeschieden und 2 At. Wasserstoff als Gas ausgetrieben worden sind.

Indem nun während der Destillation Bittermandelöl gebildet wird, trennt sich davon ein Theil und bildet Benzoësäure. Auf welche Weise dies beim bloßen Mandelöl geschieht, ist nicht erforscht, und beim Zimmtöl habe ich dies noch weniger untersuchen können. Daß eine ölichte Flüssigkeit alsbald auf der Oberfläche schwimmt, so wie Bittermandelöl durch Kali in Benzoësäure verwandelt wird, ist jedoch bekannt.

Die Verwandlung endlich, welche Zimmtöl erleidet, wenn Zimmtsäure daraus entsteht, läßt sich in keine Beziehung bringen mit derjenigen, welche Bittermandelöl durch die Umwandlung in Benzoësäure erleidet. Sie sind dergestalt von einander verschieden, das bis jetzt diese beiden Zerlegungen gar keine Beziehung mit einander zu haben scheinen.

Rotterdam, im Juli 1836.

XVII. *Beiträge zur Kenntniss des Arsens und seiner Verbindungen; von J. Franz Simon.*

a) Basisch arseniksaures Quecksilberoxydul.

Wenn man saures salpetersaures Quecksilberoxydul (den *Liq. hydrargyr. nitr. oxydulat.* der Apotheker) mit Arseniksäure oder einem arseniksauren Salze zusammenbringt, so wird ein weißer Niederschlag gebildet, welcher oft schneller, oft langsamer, je nach dem gegenseitigen Verhältniß, seine Farbe in Gelb, Orange, Roth bis Purpurroth ändert. Gemeinlich wird die Umwandlung der weißen oder gelben Farbe in die rothe durch Erwär-

nung sehr begünstigt; es ist mir aber auch begegnet, daß plötzlich das gelbweiße Präcipitat die Umwandlung der Farbe bis zur intensiv rothbraunen erfuhr.

Wenn in eine sehr concentrirte Arseniksäure tropfenweise salpetersaure Quecksilberoxydullösung eingetragen wird, so lösen sich die ersten Mengen des sich bildenden weißen Niederschlags wieder in der Säure auf; endlich bleibt ein weißer Niederschlag, der seine Farbe beim Auswaschen wenig ändert, beim Trocknen aber orange bis roth wird.

Löst man arseniksaures Quecksilberoxydul, sey es ein basisches Salz, sey es ein neutrales, wie ich es weiter unten anführen werde, in Salpetersäure auf, erwärmt das Ganze, und stumpft alsdann die Salpetersäure behutsam mit Ammoniak ab, so bemerkt man bei dem jedesmaligen Zutropfen des Ammoniaks eine schwarze Fällung, die sich in der ersten Zeit wieder rasch löst, später aber, wenn die freie Salpetersäure gesättigt ist, nicht mehr gelöst wird, sondern die Farbe, bei fortgesetzter Erhitzung, in die rothe umändert; es scheidet sich stets die rothe Verbindung von Quecksilberoxydul und Arseniksäure ab. Arbeitet man weniger vorsichtig, so kann der rothe Niederschlag leicht mit Quecksilberoxydul verunreinigt werden.

Diese rothe Verbindung ist, wie ich gleich durch die Analyse nachweisen werde, ein vollkommen basisches Salz, und besteht aus äußerst feinen Kryställchen, deren Glanz besonders beim reflectirten Sonnenlichte sehr gut erkannt wird.

Wird es anhaltend im Wasserbade getrocknet, so daß es nicht mehr an Gewicht verliert, und darauf in einer Glasröhre behutsam erhitzt, so findet, bevor die vollkommene Zersetzung eintritt, noch eine sehr geringe Absonderung von Wasser statt.

Die Analyse dieser Verbindung, wie auch die der später zu erwähnenden, hat einige Schwierigkeiten, da

sie sich nicht in Essigsäure lösen, in Salpetersäure aber nicht gelöst werden dürfen, falls man das Quecksilberoxydul als Calomel bestimmen will, welches die zweckmässigste und leichteste Methode seyn möchte; ich verfuhr daher so, daß ich sie sehr fein zertheilte und unmittelbar mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelte. Man muß sich aber hierbei sehr in Acht nehmen keine Erwärmung anzuwenden, da alsdann entweder der schon gebildete Calomel zerlegt wird in Chlorid und Metall, oder auch, besonders wenn wenig Flüssigkeit vorhanden, die Arseniksäure den Calomel zersetzt, und sich die rothbraune Verbindung regenerirt. Sehr lästig und übel ist die Abscheidung der Arseniksäure durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelarsenik. Es ist bekannt, daß diese Abscheidung langsam vor sich geht, auch wohl unter Umständen ¹⁾ gar nicht statt findet; mir begegnete es nicht selten, daß, nachdem zwei Tage hindurch mit wenig Unterbrechung Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit getrieben worden war, und diese nun keinen Schwefelarsenik mehr abschied, sie sich, als sie nach der Filtration mit einer reichlichen Quantität Schwefelwasserstoffwasser vermischt worden war, nach einiger Zeit von Neuem trübte, und wieder Spuren von Schwefelarsenik absetzte. Ich habe folgendes Verfahren zur möglich raschen Abscheidung am zweckmässigsten gefunden: Nachdem durch die Flüssigkeit etwa eine Stunde lang Schwefelwasserstoffgas geleitet worden ist, und sie stark nach dem Gase riecht, wird sie bis zum Kochen erhitzt, und hierauf von Neuem das Gas anhaltend durchgeleitet. Gleich bei der ersten Operation fällt der größte Theil Schwefelarsenik. Die Flüssigkeit wird alsdann verdeckt über Nacht hingestellt; am Morgen erwärmt, fil-

1) Doch wohl nur, wenn man mit frisch bereiteter und freier Arseniksäure arbeitet, wo die Ursache vielleicht in einem Rückhalt von Salpetersäure oder wohl gar Salpetersalzsäure zu suchen seyn mag.

trirt, und durch das Filtrat wiederum Schwefelwasserstoff geleitet. Ein öfteres Erwärmen befördert ungemein die Abscheidung des Schwefelarseniks. Ist dasselbe scheinbar herausgefällt, so wird eine Probe in einem Reagenzglas mit dem Doppelten Schwefelwasserstoffwasser anhaltend geschüttelt, worauf, wenn sie sich hierbei gelb färbt, die Durchleitung des Gases wieder beginnen muß. Findet aber keine gelbe Färbung statt, so concentrirt man die Flüssigkeit durch Abdampfen, um sie auf ein geringeres Volum zu bringen, vermischt sie mit dem 3- bis 4fachen Schwefelwasserstoffwasser und läßt sie bedeckt an einem temperirten Ort stehen. Findet dann nach drei Tagen keine weitere Trübung oder Fällung statt, so ist es wahrscheinlich, daß sämtliche Arseniksäure vollständig gefällt ist. Obgleich ich bei allen meinen Analysen diesen sehr langweiligen Gang angewendet, fallen doch, mit wenigen Ausnahmen, die Mengen Schwefelarsenik etwas zu gering aus.

1 Grm. rothbraunes arseniksaures Quecksilberoxydul im Marienbade so lange erwärmt, bis es nicht mehr an Gewicht verlor, gab 0,870 Calomel und 0,270 Schwefelarsenik.

Diese entsprechen:

0,769 Quecksilberoxydul

0,198 Arseniksäure

0,967.

Berechnet man den Verlust als chemisch gebundenes Wasser, so ergeben sich 0,033 Wasser.

1,5 Grm. derselben Verbindung gaben 1,320 Calomel und 0,370 Schwefelarsenik. Diese entsprechen:

1,167 Quecksilberoxydul

0,272 Arseniksäure

1,439.

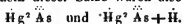
Diese beiden Analysen geben Verhältnisse, welche sich von dem Begriff eines basisch arseniksauren Salzes,

in welchem der Sauerstoff der Säure sich zu dem der Base wie $2\frac{1}{2} : 1$ verhält, nicht sonderlich entfernen, und berechnet man die gefundenen Werthe für 100, so erhält man:

1) Für das wasserfreie Salz.	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Quecksilberoxydul	78,52	79,53	80,66
Arseniksäure	21,48	20,47	19,34
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

2) Für das wasserhaltige Salz.	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Quecksilberoxydul	76,32	76,90	77,60
Arseniksäure	20,84	19,80	18,60
Wasser	2,84	3,36	3,80.

Die Formeln dieser Salze wären also



Eigenschaften des basisch arseniksauren Quecksilberoxyduls. Dieses Salz ist rothbraun von Farbe (unter Umständen erhält man es von purpurrother Farbe), und besteht aus sehr feinen spiefsigen Kryställchen, die vorzüglich beim reflectirten Sonnenlicht gut erkannt werden. In Wasser, Alkohol, Essigsäure ist es vollkommen unlöslich; es löst sich leicht in Salpetersäure. Chlorwasserstoffsäure zerlegt das Salz, wenn es in der Kälte damit behandelt wird, in Calomel und Arseniksäure, welche letztere in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst ist. Wird das Salz mit der concentrirten Säure gekocht, so löst es sich auf, und zwar im Zustande des Oxydes, indem Quecksilbermetall sich abscheidet. Dieser Auflösung geht immer die Calomelbildung voran, so daß eigentlich dieser, nicht das arseniksaure Quecksilberoxydul gelöst wird. Wird eine solche concentrirte Lösung in einem Uhrglase der Selbstverdampfung überlassen, so bleibt eine warzenartig krystallisirte, weißgelbliche Salzmasse zurück. Wird zu der Auflösung des

basisch arseniksauren Quecksilberoxyduls in Salpetersäure so lange Ammoniak gesetzt, bis ein Theil des basischen Salzes sich wieder abscheidet, und dann vorsichtig verdampft, so krystallisirt ein Salz ganz in Form des salpetersauren Ammoniaks. Auch die Mutterlaugen liefern vierseitige prismatische Nadeln, die biegsam sind, sich zwar, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak übergossen, schwärzen, aber wohl das arseniksaure Quecksilberoxydul nur mechanisch eingemengt enthalten. Das basisch arseniksaure Quecksilberoxydul ist zwar in salpetersaurem Ammoniak unmittelbar wenig löslich, aber erst in Salpetersäure gelöst und dann Ammoniak zugesetzt, wird es von dem sich bildenden salpetersauren Ammoniak sehr lange aufgelöst erhalten. Dampft man aber diese Lösung bis über einen bestimmten Punkt ab, so wird basisch arseniksaures Quecksilberoxydul mit sehr schön rother Farbe und krystallinischem Gefüge abgeschieden. Basisch arseniksaures Quecksilberoxydul in Salpetersäure gelöst und mit dieser bis zu einem gewissen Punkt erhitzt, wird zersetzt: es entweicht salpetrige Säure und arseniksaures Quecksilberoxyd bleibt zurück, wahrscheinlich mit etwas salpetersaurem Quecksilberoxyd gemengt.

Wird dieses Salz in einer Glasröhre erhitzt, so entweicht erst Wasser, sodann sublimirt Quecksilbermetall, und es bleibt eine gelbe Verbindung, arseniksaures Quecksilberoxyd, zurück. Wird dieses, nur erst bei einer höheren Temperatur sich zerlegende, Salz ferner heftig erhitzt, so wird noch Quecksilbermetall abgeschieden, und unter Entwicklung von Sauerstoff reducirt sich die Arseniksäure in arsenige Säure.

Wenn man Quecksilberoxydul, oder essigsäures Quecksilberoxydul, oder kohlenaures Quecksilberoxydul mit concentrirter Arseniksäure übergießt, so bildet sich auch die rothe Verbindung der Arseniksäure mit Quecksilberoxydul, aber nie so rein, wie man es er-

warten sollte, und es scheint, daß die Arseniksäure sie entweder nicht vollkommen zerlegen kann, oder daß jene Quecksilberoxydul-Verbindungen noch einen Rückhalt von Salpetersäure haben, und sich Doppelverbindungen bilden, worauf ich weiter unten zurückkommen werde.

b) Neutrales arseniksaures Quecksilberoxydul.

Wenn man das basisch arseniksaure Quecksilberoxydul oder auch ein reines Quecksilberoxydul mit concentrirter Arseniksäure im Ueberschuß behandelt, die Mischung unter Umrühren bis zum Kochen erwärmt, und die Erhitzung so lange fortsetzt, bis die Arseniksäure, und also die ganze Masse trocken wird, so ändert sich hierbei die, nach Maafsgabe des angewandten Quecksilberpräparates, bisher rothe oder graue Farbe in eine vollkommen weisse. Wird der erkaltete Rückstand mit kaltem Wasser befeuchtet, recht fein gerieben und behutsam abgeschlämmt, so erhält man ein weisses Pulver, welches in Wasser vollkommen unlöslich ist. Im Wasserbade so lange erwärmt, bis es keinen Gewichtsverlust mehr erleidet, läßt es, in einer Glasröhre bis zur beginnenden Zersetzung erhitzt, keine weitere Aussonderung von Wasser wahrnehmen, so daß es kein chemisch gebundenes Wasser zu enthalten scheint.

Offenbar ist diese Verbindung von der oben abgehandelten rothen sehr verschieden, und ihre Analyse, die, wie vorn erwähnt, vorgenommen wurde, ergab folgendes Resultat ¹⁾.

- 1) Da man bei der Behandlung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure nicht wie bei dem vorhergehenden rothen begünstigt ist, wo von der Veränderung der Farbe auf dessen vollständige Zerlegung geschlossen werden kann, so ließ ich, um sicher zu gehen, die Chlorwasserstoffsäure acht Tage lang unter häufigem Umschütteln auf das arseniksaure Quecksilberoxydul wirken.

1) 1 Grm. gab 0,70 Calomel und 0,54 Schwefelarsenik, diese entsprechen:

$$\begin{array}{r} 0,618 \text{ Quecksilberoxydul} \\ 0,392 \text{ Arseniksäure} \\ \hline 1,010. \end{array}$$

2) 1 Grm. gab 0,67 Calomel und 0,54 Schwefelarsenik, diese entsprechen:

$$\begin{array}{r} 0,592 \text{ Quecksilberoxydul} \\ 0,100 \text{ Arseniksäure} \\ \hline 0,992. \end{array}$$

Diese beiden Analysen geben Werthe, die dem Begriffe eines neutralen arseniksauren Quecksilberoxyduls, in welchem sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1 : 5 verhält, ziemlich nahe kommen. Woher der in beiden Analysen sich herausstellende grofse Ausfall beim Schwefelarsenik kommt, ist mir nicht erklärlich.

Berechnet man die gefundenen Werthe für 100, so erhält man:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Quecksilberoxydul	64,63	62,91	62,41
Arseniksäure	35,37	37,09	37,58.

Die Formel dieses Salzes würde durch:



vorgestellt.

Eigenschaften des neutralen arseniksauren Quecksilberoxyduls. Dieses Salz ist weifs von Farbe, unkrySTALLINISCH und in Wasser, Alkohol, Essigsäure unlöslich; in Salpetersäure löst es sich, doch weniger leicht als das basische Salz. Wird die salpetersaure Lösung mit Ammoniak in der Wärme behandelt, so wird zuletzt, nachdem die freie Salpetersäure gesättigt ist, das rothe basi-

sche Salz gefällt. Chlorwasserstoffsäure zerlegt es eben so wie das basische Salz und löst es in der Hitze ebenfalls auf. Schüttelt man dasselbe mit Wasser, dem etwas kaustisches Kali zugesetzt ist, so ändert es seine Farbe nach und nach in die gelbe, orange, rothe, und verwandelt sich in das basische Salz. In Salpetersäure gelöst, und diese Lösung bis zu einem gewissen Concentrationspunkt verdampft, tritt eine Zersetzung, wie bei dem basischen Salze, ein, es entweicht salpetrige Säure und arseniksaures Quecksilberoxyd bleibt zurück. In einem Glasrohre hinreichend erhitzt, zerfällt es in Quecksilbermetall, welches sich sublimirt, und in arseniksaures Quecksilberoxyd, welches bei erhöhter Temperatur dann weiter zerlegt wird, wie ich es bei dem basischen Salze zeigte ¹⁾).

- c) Doppelsalz aus basisch arseniksaurem Quecksilberoxydul und basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Löst man das basisch arseniksaure Quecksilberoxydul in Salpetersäure auf, so dafs die Lösung ziemlich concentrirt ist, schüttet dieselbe in ein Cylinderglas, schichtet darüber ein etwa gleiches Volum Wasser, so dafs sich die Flüssigkeiten möglichst wenig mischen, und über das Wasser eine Schicht kaustisches Ammoniak, und stellt das Gefäfs verschlossen an einen ruhigen Ort, der Selbsteinwirkung überlassen, so bildet sich bald eine graue, mit Weifs untermischte Zone, und es setzt sich, theils am Boden, theils an den Wänden, eine, in warzenförmigen Anhäufungen oder feinen Nadeln krystallisirte Salzmasse ab. Geschieht die Vermischung sehr rasch, so fällt viel graues Pulver, auch etwas der rothen basischen

- 1) Ein für einen Gegenversuch besonders bereitetes arseniksaures Quecksilberoxyd verhielt sich in der Hitze ganz übereinstimmend mit diesem durch Zersetzung erhaltenen Oxydsalze.

schen Verbindung mit nieder; geschieht sie aber langsam und vorsichtig, so erhält man eine, zwar im Verhältniß zum angewendeten basisch arseniksauren Quecksilberoxydul nicht bedeutende, aber reine Quantität dieser Salzmasse.

Wird basisch arseniksaures Quecksilberoxydul in Salpetersäure gelöst, und dann in der Wärme so viel Ammoniak zugesetzt, daß die freie Salpetersäure eben gesättigt ist, und die ersten Spuren der sich abscheidenden rothen, basischen Verbindung sich zeigen, darauf erkaltet, so setzen sich, wenn die Lösung des basisch arseniksauren Quecksilberoxyduls in Salpetersäure nicht zu verdünnt war, nach einiger Zeit kleine, gelbe, warzenförmige Anhäufungen einer Salzmasse am Boden des Gefäßes ab, die vollkommene Aehnlichkeit mit der auf die vorbergehende Art erhaltenen Salzmasse haben, aber nie eine nadelförmige Krystallisation bemerken lassen.

Wenn man in eine ziemlich concentrirte Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls eine kleine Quantität stark verdünnter Arseniksäure einträgt, so wird ein weißer Niederschlag gefällt, der aber leicht, wenn die Quantität angewendeter Arseniksäure zu groß war, seine Farbe ändert, und sich mehr oder weniger dem Gelben oder Orange nähert. Der vollkommen weiße Niederschlag, auf ein Filtrum gebracht und ausgetüfcht, ändert seine Farbe beim Trocknen wenig, und stellt, ausgetrocknet, ein etwas schmutzigweißes, lockeres Pulver dar, welches kein krystallinisches Gefüge zeigt.

Diese drei, auf so verschiedene Art erhaltene Verbindungen zeichnen sich dadurch sehr charakteristisch von den bis jetzt betrachteten aus, daß sie, in einer Glasröhre erhitzt, eine nicht unbedeutende Menge salpetrige Säure in orangefarbigem Dämpfen entwickeln, was gleichfalls geschieht, wenn sie im trocknen Zustande mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt werden. Sie müssen also neben dem arseniksauren Quecksilberoxydul auch salpe-

tersaures enthalten, und jedenfalls ist die, auf die zuerst erwähnte Weise erhaltene, eine wahre chemische Verbindung, weshalb sie auch zur Analyse genommen wurde.

Sehr fein gerieben, wurde das Salz im Wasserbade so lange anhaltend erhitzt, bis sich kein Gewichtsverlust mehr zeigte, und kein Geruch nach salpetriger Säure kund gab. Hierauf in einer Glasröhre erhitzt, scheidet sich noch eine sehr geringe Menge Feuchtigkeit neben dem sich sublimirenden salpetersauren Quecksilberoxydul ab, welches sehr heftig sauer reagirte. Ob diese chemisch gebundenes Wasser sey, ist mir selbst aus der Analyse nicht ganz klar geworden. Da in dem zu untersuchenden Salze Salpetersäure ermittelt worden war, so mußte bei der Analyse mit besonderer Vorsicht verfahren werden, um, sollte sie auf dieselbe Methode wie die früheren angestellt werden, die Quicksilberoxydbildung so viel als möglich zu hindern.

1) 2,04 Grm. des getrockneten Doppelsalzes wurden mit einem Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure, die aber mit viel Wasser verdünnt war, unter häufigem Umrühren in Berührung gelassen. Ich erhielt, im Uebrigen wie früher verfahren: 1,77 Calomel und 0,08 Schwefelquecksilber, welches mit hinreichender Genauigkeit vom Schwefelarsenik getrennt werden konnte, indem ich vor dem Erwärmen der Flüssigkeit das vollkommen schwarz gefällte Schwefelquecksilber durch das Filtrum schied, und darauf zur Fällung des Schwefelarseniks schritt, und von diesem letzteren 0,37. Es berechnen sich hieraus aus dem Calomel 1,506 Quecksilbermetall, aus dem Schwefelquecksilber aber 0,069, zusammen 1,575, welche 1,637 Quecksilberoxydul geben. Die 0,37 Schwefelarsenik entsprechen 0,272 Arseniksäure.

Unter allen Annahmen über die Art der Zusammensetzung dieses Salzes lag mir die eines basischen Doppelsalzes, d. h. einer Verbindung von basisch arseniksaurem Quecksilberoxydul mit basisch salpetersaurem Queck-

silberoxydul, am nächsten, und berechnet man, nach dieser Annahme, aus der Quantität der Arseniksäure die Menge des basisch arseniksauren Quecksilberoxyduls, bindet darauf das übrigbleibende Quecksilberoxydul an Salpetersäure, so stellt sich in der That ein sehr einfaches Verhältniß heraus, nämlich:

0,272 Arseniksäure erfordern 0,994	
Quecksilberoxydul zu	1,266 basisch arseniksaurem
	Quecksilberoxydul,
und 0,643 Quecksilberoxydul ver-	
langen 0,082 Salpetersäure zu	0,725 basisch salpetersaurem
	Quecksilberoxydul
	<hr/>
	1,991

und es verhalten sich die Sauerstoffatome in dem basisch arseniksauren Quecksilberoxydul zu denen in dem salpetersauren sehr nahe wie 3 : 2, so daß man das Salz als aus drei Atomen des ersteren und zwei Atomen der letzteren zusammengesetzt ansehen kann.

2) 0,65 Grm. Doppelsalz lieferten 0,55 Calomel, 0,025 Schwefelquecksilber und 0,11 Schwefelarsenik.

Es berechnen sich hieraus $0,460 + 0,021 = 0,481$ Quecksilbermetall, welche 0,483 Quecksilberoxydul geben; ferner 0,081 Arseniksäure.

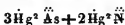
Verbindet man diese, wie es bei der ersten Analyse geschehen,

so erfordern 0,081 Arseniksäure 0,296	
Quecksilberoxydul, und geben	0,377 basisch arseniksaures
	Quecksilberoxydul
die übrigen 0,187 Quecksilberoxydul	
geben mit 0,027 Salpetersäure	0,214 basisch salpetersaures
	Quecksilberoxydul.
	<hr/>
	0,591.

Wird aus diesen Werthen das Salz in 100 berechnet, so findet man:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
Basisch arseniks. Quecksilberoxydul	62,89	63,58	63,79
Basischsalpeters. Quecksilberoxydul	37,11	37,42	36,21

Die Formel dieses Salzes wird dann durch



vorgestellt.

Sollte man den Verlust in der ersten Analyse, nämlich 0,049 als Wasser ansehen wollen, so würde sich, da der Sauerstoff dieser 0,049 Wasser, nämlich 0,043, sich zum Sauerstoff des 0,725 basisch salpetersauren Quecksilberoxyduls, nämlich 0,085, sehr genau wie 1 : 2 verhält, sehr passend ein Atom Wasser berechnen; der Verlust aber, welcher sich bei der zweiten Analyse herausstellt, giebt ein hiervon abweichendes Resultat.

Eine Analyse welche ich mit dem weissen Pulver anstellte, welches man, wie vorn erwähnt, durch Eintropfeln einer sehr verdünnten Arseniksäure in eine concentrirte salpetersaure Quecksilberoxydul-Auflösung erhält, gab ein von den obigen Werthen so abweichendes Resultat, daß es schwerlich als eine bestimmte chemische Verbindung angesehen werden darf, wofür auch der so leicht erfolgende Uebergang der weissen Farbe in die gelbe oder orange spricht.

Eigenschaften des Doppelsalzes. Diese interessante Verbindung hat eine gelblichweisse Farbe, krystallisirt in warzigen Anhäufungen oder kleinen prismatischen Nadeln, ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, in Salpetersäure löst sie sich auf. Mit kaustischem Kali übergossen, zeigt sie sich ganz frei von Ammoniak. Erhitzt zerfällt sie; es sublimirt zuerst etwas salpetersaures Quecksilberoxydul, darauf entweicht salpetrige Säure, wovon sich, wenn die Erhitzung in einer Glasröhre vorgenommen wurde, die Glasröhre mit gelben Dämpfen füllt, und bei einer geschickten Leitung kann man basisch ar-

seniksaures Quecksilberoxydul zurückbehalten, welches sich dann bei weiterem Erhitzen, wie bekannt, zersetzt.

Aus der salpetersauren Auflösung des Doppelsalzes fällt Ammoniak, auf die erwähnte Art zugesetzt, basisch arseniksaures Quecksilberoxydul.

Es ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die weißen Fällungen, welche Arseniksäure oder ein arseniksaures Salz, in Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul hervorbringt, stets solche Doppelverbindungen seyen, daß sie sich aber in kürzerer oder längerer Zeit zersetzen, indem sich salpetersaures Quecksilberoxydul abscheidet, und die verschiedenen Nüancen, welche diese Niederschläge in ihren Farben zeigen, nämlich gelb, orange, roth, dunkel- oder braunroth, zeigen die verschiedenen Mengen salpetersaures Quecksilberoxydul an, welche zur Zeit noch dem arseniksauren Quecksilberoxydul beige-mengt sind. Diese Tendenz des Quecksilberoxyduls, Doppelsalze zu bilden, in welchen das salpetersaure Quecksilberoxydul mit eingeht, scheint sich nicht auf die arseniksaure Verbindung allein zu beschränken, sondern weiter zu erstrecken. In einigen Quecksilberoxydulsalzen, die doch meistentheils durch Wahlverwandschaft aus dem salpetersauren Salze bereitet wurden, ist schon Salpetersäure beobachtet worden, und ich zweifle nicht, daß eine genaue Untersuchung noch in manchen andern Spuren von Salpetersäure nachweisen würde.

Ist das arseniksaure Quecksilberoxydul, welches Berzelius in seinem Lehrbuch der Chemie als eine weiße Verbindung auführt, durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Arseniksäure bereitet, so dürfte es mit Wahrscheinlichkeit auch für eine solche Doppelverbindung angesehen werden, und es erklärt sich dann zugleich die Eigenschaft desselben, von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst zu werden (von einer dabei stattfindenden Abscheidung von Quecksilbermetall spricht Berzelius nämlich nicht) durch den Gehalt an Salpetersäure.

XVIII. *Aufsuchung des Quecksilbers in dem bei
der Mercurialsalivation entleerten Speichel;
von Leopold Gmelin in Heidelberg.*

Den zu diesen Untersuchungen verwendeten Speichel verdanke ich meinem verehrten Collegen, Hrn. Hofrath Puchelt, welcher denselben in der von ihm dirigirten Klinik mit der nöthigen Sorgfalt sammeln liess.

Erster Versuch.

Die Person, von welcher der Speichel erhalten wurde, war, ohne durch den Mund Quecksilber zu erhalten, längere Zeit mit grauer Quecksilbersalbe eingerieben worden. Erst nachdem diese Einreibungskur seit einigen Tagen beendigt worden war, wurde der Speichel für den Versuch aufgefangen. Er war bräunlich, trübe und enthielt große Schleimflocken. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade zeigte er keine weitere Gerinnung, als daß sich der Schleim in festen Flocken abschied; viel Eiweißstoff konnte er daher nicht enthalten. Zwei Pfund dieses Speichels wurden, unter später wiederholtem Zusatze von Salpetersäure zur Trockne verdampft, dann mit Salpetersäure aufgenommen und nicht ganz bis zur Trockne abgedampft. Beim Auflösen des blafgelben Rückstandes in Wasser schied sich eine bedeutende Menge Fett ab, in der Kälte fest, bei gelinder Wärme zu einem Oele schmelzend. Vielleicht ist dieses Fett dasselbe, wie das von mir bei einer früheren Gelegenheit (Tiedemann und L. Gmelin. Die Verdauung, S. 11) im gesunden menschlichen Speichel gefundene, nur in einem durch die Salpetersäure veränderten Zustande. Die vom Fett abfiltrirte wässrige Lösung gab, beim Durchleiten von Hydrothionsäure, wegen ihres Gehaltes an Salpeter-

säure, einen Niederschlag von Schwefel, der jedoch eine bräunlichgelbe Färbung zeigte. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, in ein Uhrglas gespült, mit Salpetersalzsäure abgedampft, mit verdünnter, Salzsäure erwärmt, und dann, nach der Smithson'schen Methode, mit Gold und Stanniol in Berührung gebracht. Nach mehrstündiger Einwirkung zeigte sich das Gold allerdings etwas grauweiß gefärbt, jedoch sehr schwach. Auch überzeugte mich ein Gegenversuch, daß Stanniol dem Golde auch unter reiner Salzsäure eine ähnliche grauliche Färbung ertheilt. Der Versuch war daher nicht entscheidend.

Zweiter Versuch.

Der hiezu dienende Speichel war von einer andern Person, die ebenfalls kein Quecksilber durch den Mund erhalten hatte, noch während der Einreibungskur entleert worden. Er war sehr bläsgelb, fast farblos, weiß getrübt und enthielt viele große weiße Schleimflocken. Er wurde, bis auf die gleich zu erwähnende Abänderung der Smithson'schen Methode, ganz auf dieselbe Weise behandelt, wie der vorige, und zeigte dabei dieselben Erscheinungen, namentlich kein deutliches Gerinnen, viel gelbliches Fett, und gab ebenfalls, bei Einwirken der Hydrothionsäure, einen bräunlichgelben Schwefelniederschlag. Nachdem derselbe durch Salpetersalzsäure oxydirt und der abgedampfte Rückstand mit verdünnter Salzsäure erwärmt worden war, wurde in die Flüssigkeit ein Goldblättchen nebst einem Stück Eisendraht gebracht; denn nach einem vorläufigen Versuch veränderte das Eisen unter Salzsäure nur dann die Farbe des Goldes und amalgamirte es deutlich, wenn Quecksilber zugegen war. Ueber Nacht war das Goldblättchen deutlich amalgamirt, und erhielt durch den Strich Silberglanz.

Um endlich das gefällte Quecksilber wo möglich für sich zu erhalten, wurde das Goldblättchen dicht an den

verengten Theil einer solchen Röhre gebracht, wie sie Berzelius zur Abscheidung des Arseniks aus Schwefelarsenik mittelst kohlenauren Natrons und Wasserstoffgases anwendet, und in einem Strom von Wasserstoffgas bis zum Glühen erbitzt. Es nahm schnell seine gelbe Farbe wieder an, und lieferte allmählig im engeren Theile der Röhre einen sehr schwachen metallischen Anflug, jedoch zu fein, als dafs selbst mit der Lupe deutliche Quecksilberkügelchen darin hätten bemerkt werden können.

Da ein Theil des Quecksilbers auf den Eisendraht niedergeschlagen seyn konnte, so wurde dieser demselben Versuche ausgesetzt, und lieferte dabei einen, zwar noch immer schwachen, doch viel stärkeren Anflug, in welchem sich unter der Lupe höchst feine Quecksilberkügelchen deutlich erkennen liefsen, die, bei mehrwöchentlicher Aufbewahrung, unter mehrmaligen Hin- und Herbiegen zu gröfseren, mit dem blofsen Auge leicht erkennbaren Tropfen zusammenflossen.

Somit wäre in dem bei der Mercurialsalivation entleerten Speichel die Gegenwart von Quecksilber dargethan; freilich in äufserst geringer Menge. Doch kommt hierbei in Betracht, dafs bei den wiederholten Abdampfungen des Speichels, erst für sich, dann mit Säuren, wiewohl sie sämmtlich auf dem Wasserbade vorgenommen wurden, ein gröfser Theil des Quecksilbers verflüchtigt worden seyn konnte.

XIX. *Auflöslichkeit des Quecksilbergases in Wasser; von A. Wiggers in Göttingen.*

Bekanntlich haben mehrfache ärztliche Erfahrungen dargethan, dafs das mit metallischem Quecksilber einige Zeit gekochte und dann davon wieder abgegossene Wasser

(*Aqua mercurialis simplex s. ad vermes*) wurmtreibende Eigenschaft besitzt. Aber die damit angestellten Versuche haben kein Quecksilber darin entdecken lassen, was der Grund gewesen seyn mag, daß die medicinische Anwendung dieses Wassers immer mehr vergessen worden ist.

Wenn es nun auch in dieser Beziehung von weniger Wichtigkeit wäre zu wissen, ob von dem Quecksilber dem Wasser bei dem erwähnten Kochen etwas mitgetheilt wurde, so dürfte die richtige Kenntniß davon doch einigen wissenschaftlichen Werth haben.

Ich liefs 2 Unzen reinen Quecksilbers mit 20 Unzen Wassers langsam auf die Hälfte einkochen, und dann 22 Stunden lang zum Abkühlen und Absetzen ruhig stehen, goß darauf die obere Schicht Wasser, etwa 2 Unzen, ab, für den Fall, daß auf der Oberfläche des Wassers eine feine, nicht sichtbare Schicht von Quecksilber sich ausgebreitet haben könnte; in den übrigen 8 Unzen Wasser vermochte ich aber durch Schwefelwasserstoff und durch Zinnchlorür (das empfindlichste Reagens auf Quecksilber, wodurch dasselbe aus allen seinen Verbindungen regulinisch ausgeschieden wird) kein Quecksilber zu erkennen, auch nicht, wenn ich dasselbe durch Abdunsten concentrirt hatte.

Da das Quecksilber das Wasser nicht zu zersetzen vermag, um hierauf im oxydirten Zustande aufgelöst zu werden, und mithin die Reagentien auch keine Reactionen bewirken konnten, so gerieth ich auf die Vermuthung, daß das Quecksilber auch als Metall, und zwar im gasförmigen Zustande, von dem Wasser aufgenommen seyn könnte. Daher liefs ich etwa 8 Unzen des nach obiger Angabe mit Quecksilber gekochten, und von diesem mit aller nöthigen Vorsicht wieder abgegossenen Wassers, nach vorgängiger Einmischung von etwas Salpetersäure, bis auf etwa 8 Tropfen eindunsten, und in diesen erhielt ich mit Schwefelwasserstoff und Zinnchlor-

rür unzweifelbafte Reactionen auf Quecksilber. Indessen ist das Quecksilber allerdings in so geringer Menge darin vorhanden, dafs grofse Massen von dem Wasser erforderlich seyn würden, um daraus die Menge des Quecksilbers bestimmen zu können.

Hieraus scheint mir zu folgen, dafs in dem mit Quecksilber gekochten Wasser wirklich Quecksilber, und zwar im gasförmigen Zustand enthalten seyn müsse. Diese Ansicht erscheint auch nicht ungereimt, wenn man bedenkt, dafs das Quecksilber, wie jeder andere flüssige Körper, seine, obgleich geringe, Tension hat, und also bei jeder Temperatur Gasform annehmen kann, so dafs es dann, wie jedes andere Gas, vom Wasser aufgenommen wird. Diesem nach kann nur wenig Quecksilber im Wasser enthalten seyn, womit auch der vorhin bemerkte Versuch vollkommen übereinstimmt.

Vielleicht trägt diese Erfahrung auch dazu bei, der *Aqua mercurialis simplex* ihren früheren Ruf als Heilmittel wieder zu verschaffen.

XX. *Neue einstieflige, doppeltwirkende Luftpumpe;
von N. Löwenthal in Danzig.*

Man sieht diese Luftpumpe auf Taf. II Fig. 5 abgebildet. *AA* ist der Stiefel, *BB* der Kolben, *CC* die Kolbenstange, *DD* das Communicationsrohr. *V* und *V'* sind kegelartige Klappenventile, die sich nach außen öffnen; sie werden von schwachen Federn, *S* und *S'*, gehalten und gegen den Stiefel gedrückt. *E* und *E'* sind kegelartige Klappenventile (mit Scharnieren), die sich nach innen öffnen. Sie öffnen und schliessen sich durch das Auf- und Abwärtsgehen der Hebel *F* und *F'*, ste-

hen in Verbindung mit einer Stange GG' in den Punkten G und G' . g und g sind Hülzen, in welchen die Stange GG' auf- und abgeht. a , b und c sind drei Zähne, zwischen welche ein Sperrkegel, H , von einer Feder, I , gedrückt wird. KK' ist ein zweiarziger Hebel, α , sein Drehpunkt. Sein gabelförmiges Ende, K , dreht sich um einen festen Zapfen an der Stange GG' . P ist ein fester Zapfen, normal auf der Kolbenstange CC , etwas länger als der Radius des Stiefels. Um das Ende dieses Zapfens dreht sich eine Stange, QQ , die mit dem Kolben auf- und niedergeht, und die von einer Feder, O , gegen die Nase eines Klobens, N , gedrückt wird. Die Stange, QQ , hat ebenfalls in L und L' zwei Nasen, die nach dem Kloben N gerichtet sind. M und R zwei Federn, die in einem Dreieck enden, sind auf die Stange QQ festgeschraubt, so daß sie mit ihren Dreiecken gegen einander gewendet sind, und in solcher Entfernung von einander, daß die Feder M dicht *unter* dem Arm $\alpha K'$ des Hebels KK' steht, wenn sich der Kolben am Boden des Stiefels befindet, und die Feder R dicht *über* dem Hebelarm αK , wenn der Kolben an der Decke des Stiefels ist.

Sobald nun der Kolben, also auch die Stange QQ , nur eben anfängt, aufzusteigen, drückt die Feder M den Arm $\alpha K'$ des Hebels KK' nach oben, der Arm $K\alpha$ geht abwärts, und schiebt so die ganze Stange GG' mit sich herab, wodurch sich das Ventil E schließt und das Ventil E öffnet. Der Sperrkegel H fällt zwischen die Zähne a und b , und hält die ganze Stange GG' , also auch die Ventile, in der jetzigen Lage, bis der Kolben ganz oben ist. Sogleich aber, wie die Feder M den Hebelarm $\alpha K'$ nach oben gedrückt hat, zieht sich die Stange QQ mit der Feder M zurück, weil jetzt die Nase L der Stange QQ eben über die Nase des Klobens N hinweggeht. Diese Vorrichtung ist darum ge-

troffen, damit sich die Feder *M* nicht an den Hebel *KK'* beim Hinaufgehen stosse, wenn sich der Hebel nicht mehr drehen kann, und den Kolben verhindere zu steigen.

So lange also der Kolben steigt, bleibt das Ventil *E* geschlossen, und das Ventil *E'* offen, die Luft aus dem Recipienten strömt durch dieses Ventil in den luftverdünnten Raum des Stiefels *unter* den Kolben, und die comprimirte Luft *über* ihm entweicht durch das Ventil *V*, das sich durch den innern Luftdruck öffnet. Ist der Kolben beinahe oben, so streift die Feder *R* der Stange *Q Q* an dem Hebel *KK'* vorbei, und kommt, indem sie überspringt, dicht über *K*, zu stehen, sobald der Kolben ganz oben ist; und wie er anfängt herabzugehen, drückt diese Feder *R* den Hebelarm *αK'* herab, die Stange *Q Q* zieht sich sogleich zurück (ihre Nase *L'* befindet sich jetzt auf der Nase des Kolbens *N*), die Stange *G G* geht herauf, sie öffnet das Ventil *E* und schließt das Ventil *E'*, der Sperrkegel *H* fällt zwischen die Zähne *b* und *c* der Stange *G G'*. Diese sammt den Ventilen bleiben also in der jetzigen Lage, bis der Kolben wieder ganz unten ist, die Feder *M* der Stange *Q Q* streift eben an dem Hebelarm *αK* vorbei, springt über und steht dicht unter ihm, bereit, ihn heraufzustoßen, sobald der Kolben wieder anfängt in die Höhe zu gehen. *U* ist die Stopf-(Leder-)Büchse *T* der Hahn nahe am Recipienten.

Fig. 6. Der obere und untere Theil der Stange *Q Q* im vergrößerten Maafsstabe.

Fig. 7. Die Ansicht des Stiefels von oben. *AA* der Stiefeldeckel. *B* die Kolbenstange. *CC* die Stopf-(Leder-)Büchse. *D* der feste Zapfen auf *B*. *E* das Ventil, das sich nach außen öffnet. *F* die Feder, die es hält und aufdrückt. *HH* das Communicationsrohr. *G* das Ventil, das sich nach innen öffnet. *II* der Scharnierstift, er geht durch die Wandung des Communicationsrohrs und die Peripherie des Ventils, im ersteren

dreht er sich, am letzteren und am Ventilbebel *K* ist er fest.

Zusatz. Man kann auch bei dieser, wie bei jeder einstiefligen Luftpumpe die Vorrichtung treffen, den Kolben so zu bewegen, wie den Steмпel bei der Dampfmaschine, nämlich durch Schwungrad, Balancier- und Pleidstange, oder, wie bei den verbesserten Dampfmaschinen, durch Schwungrad und Rahmen; man ist dann der Beschwerde enthoben, die Kurbel oder Kreuzwinde hin und her zu bewegen, wobei auch ausserdem der todte Punkt grösser ist, als beim Drehen des Schwungrades nach Einer Richtung.

Die Vorzüge dieser Luftpumpe vor den andern sind folgende:

- 1) Ist hier *der schädliche Raum ganz beseitigt*, weil alle Ventile mit den Böden des Stiefels eine plane Ebene bilden.
- 2) Muß man mit ihr bis auf's Aeufserste auch daher die Luft im Recipienten verdünnen können, weil die Ventile am Communicationsrohr nicht durch den Luftdruck, sondern durch einen Mechanismus geöffnet werden.
- 3) Sind auch die Ventilluftpumpen in sofern den Hahnluftpumpen vorzuziehen, weil sich die Hähne durch öfteres Benutzen abschleifen und nicht luftdicht bleiben, während die Ventile sich gar nicht reiben. Dann aber auch muß der Hahn sich um eine gewisse Anzahl Grade gedreht haben, wenn er die Luft durchgehen lassen oder absperren soll, wobei die Schwierigkeit eintritt, daß man ihn entweder bei jedem Kolbenzug drehen muß, welcher Umstand zeitraubend und störend ist, oder, wird der Hahn durch einen Mechanismus bewegt, so muß erst der Kolben eine gewisse Höhe oder Tiefe erreicht haben, um den Hahn hinlänglich zu wenden.
- 4) Durch die im Zusatz angeführte Vorrichtung.

- 5) Kostet sie nicht so viel, wegen ihrer Einfachheit u. a. m.

XXI. *Beale's Lampe.*

Im vorigen Hefte, S. 201, wurde eine Notiz von Hrn. Peclet's Lampe gegeben; es wird daher nicht unangemessen seyn, hier noch eine Lampe von ähnlicher Einrichtung kennen zu lehren, die zur Beleuchtung bestimmt ist, und einen ganz außerordentlichen Effect gewährt. Sie ist von Hrn. Beale erfunden, und dient schon seit einigen Jahren zur Beleuchtung des sehenswerthen Etablissements der HH. Enderby zu East-Greenwich, aus welchem unter andern verschiedene Fabricate von Kautschuck in großer Vollkommenheit hervorgehen.

Das Brennmaterial in dieser Lampe ist Steinkohlentheer (*refuse tar of a gas-house*); er wird darin vollkommen verbrannt, und liefert, bei gleicher Flammengröße, eben so viel Licht als $4\frac{1}{2}$ Argand'sche Lampen oder 35 Wachlichte von fast einem Zoll im Durchmesser, und kostet doch nicht mehr als drei Viertel eines englischen Pfennigs (*three farthings*) innerhalb acht Stunden.

In Fig. 4 Taf. II sieht man diese Lampe abgebildet. *ABCDEF* ist ein äußerer Kasten von Weißblech oder Kupfer, der bei *FC* einen Boden hat, und unter diesem einen Raum *FCBE* mit einem Hahn bei *E*, dessen Zweck sogleich näher angegeben werden soll; *abcd* ist ein innerer Kasten von Zinn oder Kupfer zur Aufnahme des Theers; *H* eine Handhabe, um ihn herauszunehmen, und dadurch das Ventil *h* mit der Flüssigkeit zu füllen. Dies Ventil verschließt, durch sein eigenes Gewicht den Cylinder, wenn dieser umgekehrt gehalten wird; setzt man ihn aber in das äußere Gefäß

ein, so wird es mittelst des Stiftes, der durch dasselbe geht und auf den Boden *FC* drückt, geöffnet. Die Flüssigkeit breitet sich dann auf dem Boden aus, fließt in die Röhre *pp* hinab und steigt von da in der Lampe bis *kl* in die Höhe, bis zum Niveau des Ventils im Boden des Cylinders *abcd*, wo es durch den Druck der Atmosphäre gehalten wird, nach dem Princip der gewöhnlichen Argand'schen Lampe. Bringt man nun ein Licht an die Oberfläche *kl*, so erhält man eine schwache leckende Flamme, die kaum wahrnehmbar ist; *mn* ist eine kleine Röhre, etwa von 0,1 Zoll im Durchmesser, diese communicirt bei *n* mit einem Rohr, das zu einem Gefäß mit Luft führt, worin diese unter einem Druck von etwa $1\frac{1}{2}$ Pfund auf den Quadratzoll steht. Die Compression geschieht durch eine mit einer Dampfmaschine in Verbindung gesetzte Pumpe oder sonst auf eine Weise. Bei *n* ist ein Hahn, durch welchen die Röhre nach Belieben verschlossen werden kann. *KL* ist ein breiter Rand, welcher die Lampe *kl* umfaßt, und an ihr verschiebbar ist. *MNOP* ist ein auf diesem Rande stehender messingener Dom, der oben bei *ON* offen ist, und von da heruntergehend einen cylindrischen Ansatz hat, der fast bis auf den oberen Rand der Lampe *III* herabreicht. Wenn dieser Dom aufgesetzt und der Hahn, bei *n* geöffnet, gehörig eingestellt wird, so schießt die zuvor kaum sichtbare Flamme zur Oeffnung *ON* heraus, und verbreitet ein lebhaftes weißes Licht, welches, wie erwähnt, nach Faraday's Messung, dem Licht von $4\frac{1}{4}$ Argand'schen Lampen gleich kommt, und selbst, bei Veränderung der Oeffnung *ON*, dem Licht von 10 solcher Lampen gleich gemacht werden kann. Die Röhre *vv* verhindert, daß die Flüssigkeit über ihr Niveau steigt, und das, was oben übergestiegen ist, kann durch den Hahn bei *E* abgelassen werden. (*Encyclopaedia Metropolitana*, T. *XLI* p. 585.)

Eine lithographirte Nachricht über diese Lampe, die

ich einem Freunde verdanke, welcher i. J. 1835 das Etablissement der HH. Enderby besuchte, stimmt im Ganzen mit obiger Beschreibung überein. Sie nennt das Brennmaterial Coal-Tar-Oil, und sagt, man müsse, um es erst in Brand zu setzen, es mit etwas Steinöl (Naphtha) übergießen. Die Lampe eignet sich vorzugsweise zur Beleuchtung von Fabrikgebäuden, und ist in der Nähe von London auch bereits in mehre derselben eingeführt. (P.)

Berichtigung.

In Prof. Mitscherlich's Notiz über die Ausdehnung krystallisirter Körper durch Wärme (im vorigen Heft) ist übersehen worden, daß die beiden Holzschnitte auf S. 215 mit einander vertauscht sind, und einer derselben verkehrt gestellt ist. Wir geben daher die Stelle berichtigt wieder:

Zur Erwärmung der



Krystalle dient ein Kasten mit doppelten Wänden, zwischen welche Wasser- oder Alkoholdämpfe geleitet werden; in dem



Kasten ist ein Apparat zur genauen Einstellung u. s. w.

I. *Anweisung und Tafeln zur leichteren Berechnung des specifischen Gewichts von Dämpfen aus den Ergebnissen der Beobachtung.*

Die Bestimmung des specifischen Gewichts leicht condensirbarer Dämpfe, besonders organischer Substanzen, geschieht jetzt in der Regel auf folgende Weise:

1) Man wägt ein Glasgefäß, luftvoll und offen, bei einem Barometerstande $=b$ und einer mässigen Temperatur $=t$.

2) Man wägt dasselbe Gefäß, nachdem man es bei einem Barometerstande $=b'$ und einer hohen Temperatur $=t'$ möglichst von der Luft entleert, und dafür mit dem zu bestimmenden Dampf gefüllt, auch seine capillare Oeffnung zugeschmolzen hat. Diese Wägung, welche bei einem Barometerstande $=b''$ und einer Temperatur $=t''$ ausgeführt seyn mag, ergiebt, gegen die erstere, einen Gewichtsunterschied, oder vielmehr, wie immer bisher, einen Gewichtsüberschuß $=P$ Grammen.

3) Man öffnet das Gefäß unter Quecksilber oder Wasser, und bestimmt die Menge der eintretenden Flüssigkeit, messend oder wägend. Nur der Dampf wird condensirt, von beigemengter Luft bleibt ein Volum v zurück, das sich unter dem Druck $=b'''$ und in der Temperatur $=t'''$ befinden mag. Mißt man die Flüssigkeit, so sey ihr Volum in Kubikcentimetern $=V-v$, wägt man sie, sey ihr Gewicht in Grammen $=Q$.

4) Man füllt das Gefäß ganz mit der Flüssigkeit, ebenfalls bei b''' und t''' . Ihr Volum sey $=V$ Kubikcentimetern oder ihr Gewicht $=R$ Grammen.

Aus R und $R-Q$ ergeben sich V und v , und so

hat man alle Data, welche, aufser einigen schon bekannten Zahlenwerthen, zur Bestimmung des specifischen Gewichts des erzeugten Dampfs erforderlich sind. Abgesehen dabei ist einerseits von der geringen Masse der aus dem gasigen in den flüssigen oder starren Zustand zurückgetretenen Substanz, so wie andererseits von der noch geringeren Masse der bei b''' und t''' etwa dampfförmig gebliebenen, so wie endlich auch von der Spannung der Wasserdämpfe, im Fall man zur Operation No. 3 Wasser angewendet hätte.

Die experimentelle Seite dieses Verfahrens ist in neuerer Zeit so vervollkommen worden, dass nur wenig zu wünschen übrig bleiben möchte. Dagegen ist die Berechnung der gefundenen Data noch nicht auf den möglichen Grad von Kürze und Einfachheit gebracht. Ein Weg, der dahin führt, möchte daher, bei dem häufigen Bedürfniss solcher Bestimmungen, dem practischen Chemiker nicht ganz unwillkommen seyn.

Zunächst kann angenommen werden, dass die vier Barometerstände b , b' , b'' , b''' einander gleich seyen, und dass auch von drei der vier Temperaturen, nämlich von t , t'' , t''' , dasselbe gelte. Diese Vereinfachung ist erlaubt, einerseits weil die Zeit zwischen den Ablesungen von b' und b'' nicht gar gross ist, und andererseits weil eine kleine Verschiedenheit zwischen b und b''' keinen bedeutenden Einfluss auf die Resultate ausübt. Aus gleichem Grunde können t'' und t''' als gleich mit t angenommen werden, wenn man bei dem Versuche nur dafür sorgt, dass sie wenigstens nicht bedeutend verschieden sind ¹⁾).

- 1) Der Fehler, der daraus entspränge, dass b'' und t'' verschieden wären von b und t , ist gleich dem Gewichtsunterschied, den unter diesen Umständen eine Luftmasse zeigt, die an Volumen gleich ist der Glasmasse des Gefässes bei den Temperaturen t'' und t . Eine Verschiedenheit von b''' und t''' gegen b und t wirkt nur auf das, bei guter Leitung des Versuchs, immer sehr kleine

Dieſs vorausgeſetzt, kommen bei der Rechnung folgende Gröſſen in Betracht:

Gewicht eines Kubikcentimeters in Grammen.	bei Barometerſtand $=b$, Temp. $=t$. Temp. $=t'$.	
	σ	σ'
des reinen Dampfs	σ	σ'
der Luft	s	s'
des luſthaltigen Dampfs	S	S'
Volum in Kubikcentimetern		
des Dampfs	w	w'
der beigemenſten Luft	v	v'
des Glasgefäſſes	V	V'
Ausdehnungscoëfficient der Luft $=\alpha$		
Ausdehnungscoëfficient des Glases $=\delta$.		

Nach dieſen Bezeichnungen iſt nun:

$\frac{S}{s}$ das ſpecifiſche Gewicht des luſthaltigen Dampfs,

$\frac{\sigma}{s}$ das ſpecifiſche Gewicht des reinen Dampfs,

beides gegen das der Luft $=1$, und zwar nicht bloß für den Barometerſtand b und der Temperatur t , ſondern, wegen bekannter Gleichheit der Wirkung von Druck und Wärme auf alle gasförmigen Körper, für jeden Barometerſtand und jede Temperatur, ſobald dieſe beiden Elemente nur gleich ſind beim Dampf und bei der Luft.

Zuvörderſt ſey $\frac{S}{s}$ zu beſtimmen. Dieſs geſchieht folgendermaßen. Offenbar führt der Gewichtsüberraſchuß P zu der Gleichung:

$$P = S' V' - s V (1)$$

Ferner iſt allgemein, wenn die Ausdehnung des Gla-

Volum der dem Dampfe beigemenſten Luft ein. Den Einfluß einer Verſchiedenheit von t''' und t auf die zur Anmeſſung angewandte Flüſſigkeit kann übrigens nöthigenfalls beſonders berichtigt werden.

ses, wie die der Luft, proportional der Temperatur angenommen wird:

$$\frac{S'}{S} = \frac{(1 + \alpha t)}{(1 + \alpha t')} \dots (2); \text{ und } \frac{V'}{V} = \frac{(1 + \delta t')}{(1 + \delta t)} \dots (3)$$

Hiemit ergibt sich dann aus (1):

$$\frac{S}{s} = \left(\frac{P}{V s} + 1 \right) \frac{(1 + \alpha t')}{(1 + \alpha t)} \frac{(1 + \delta t)}{(1 + \delta t')} \dots (4)$$

Sobald der Dampf nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Procent Luft enthält, kann man sein specifisches Gewicht unbedenklich für das des reinen Dampfes nehmen, und folglich bei obigem Ausdruck stehen bleiben ¹⁾.

Ist die Beimengung von Luft aber gröfser, so hat man $\frac{\sigma}{s}$ zu bestimmen. Das geschieht durch nachstehende Betrachtungen. Offenbar ist:

$$\sigma' \varpi' + s' \nu' = S' V' \dots (6)$$

und, da σ' , s' , V' in einem und demselben constanten Verhältnisse zu respective σ , s , S stehen, auch:

$$\sigma \varpi' + s \nu' = S V' \dots (7)$$

Ferner ist:

$$\varpi' + \nu' = V' \dots (8)$$

Mithin:

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{S}{s} + \left(\frac{S}{s} - 1 \right) \frac{\nu'}{\varpi'} \dots (9)$$

Da nun, analog (3):

$$\nu' = \nu \cdot \frac{(1 + \alpha t')}{(1 + \alpha t)},$$

und hieraus, aus (3) und (8):

$$\varpi' = V \cdot \frac{(1 + \delta t')}{(1 + \delta t)} - \nu \cdot \frac{(1 + \alpha t')}{(1 + \alpha t)},$$

1) Wäre der Barometerstand b'' , der als gleich b angenommen ward, nicht gleich b' , so würde (2):

$$\frac{S'}{S} = \frac{(1 + \alpha t)}{(1 + \alpha t')} \cdot \frac{b'}{b}$$

und demgemäfs (4):

$$\frac{S}{s} = \left(\frac{P}{V s} + 1 \right) \frac{(1 + \alpha t')}{(1 + \alpha t)} \frac{(1 + \delta t)}{(1 + \delta t')} \frac{b}{b'} \dots (5)$$

so ist $\frac{\sigma}{s}$, d. h. das specifische Gewicht des reinen Dampfs, durch die Gleichung (9) bestimmt.

Verlangt man nicht die letzte Genauigkeit, so kann man in der Gleichung (9) die Größe ν' durch ν , und ϖ' durch $V - \nu$ ersetzen. Dann hat man einfach:

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{S}{s} + \left(\frac{S}{s} - 1\right) \frac{\nu}{V - \nu} \dots \dots (10)$$

oder noch einfacher und selbst genauer:

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{S}{s} \cdot \frac{V}{V - \nu} \dots \dots \dots (11)$$

wenn man die zu subtrahirende Größe $\frac{\nu}{V - \nu}$ vernachlässigt ¹⁾.

Das Gewicht σ_0 eines Kubikcentimeters vom reinen Dampf unter dem Barometerstand = 760 Millim., und bei 0°, wenn man das Gewicht eines Kubikcentimeters reiner Luft unter denselben Umständen mit s_0 bezeichnet, ist dann:

$$\sigma_0 = \frac{\sigma}{s} s_0 = \frac{S}{s} \cdot \frac{V}{V - \nu} \cdot s_0 \dots \dots (12)$$

Ein Beispiel möge nun die Anwendung dieser beiden letzten Gleichungen zeigen. Vollständig ausgeschrieben und für die logarithmische Rechnung am bequemsten geordnet, hat der Werth von $\frac{\sigma}{s}$ in der Gleichung (11) die Gestalt:

$$\frac{V}{V - \nu} \cdot \frac{1}{1 + \delta(t' - t)} \cdot \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} + \frac{V}{V - \nu} \cdot \frac{1}{1 + \delta(t' - t)} \cdot \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} \cdot \frac{P}{V s},$$

wenn darin zugleich, was wegen der Kleinheit von δ erlaubt ist, $\frac{1}{1 + \delta(t' - t)}$ statt $\frac{1 + \delta t}{1 + \delta t'}$ gesetzt wird.

1) Wäre δ' nicht gleich δ'' und letzteres gleich δ , so hätte man in Gleichung (11) für $\frac{S}{s}$ den Werth aus Gleichung (5) zu setzen. Dasselbe gilt von (10).

Nun sey beobachtet:

$$\begin{array}{lll} P = 0,273 \text{ Grm.} & b = 753^{\text{mm}}65 \text{ bei } 0^{\circ} \\ V = 269,0 \text{ Kubikcentimeter} & t = 21^{\circ},25 \text{ C.} \\ v = 3,0 \text{ dito} & t' = 200,0. \end{array}$$

Dann ist die Rechnung folgende:

$$\begin{array}{rcl} & \text{Log } V = 2,42975 & \\ - & \text{Log } (V - v) = 2,42488 & \\ & \hline & 0,00487 & \\ - & \text{Log } (1 + \delta(t' - t)) = 0,00210 & \\ & \hline & 0,00277 & \\ + & \text{Log } (1 + \alpha t') = 0,23805 & \\ & \hline & 0,24082 & \\ - & \text{Log } (1 + \alpha t) = 0,03243 & \\ & \hline & 0,20839 \text{ . . . Zahl } 1,6158 & \\ + & \text{Log } . P = 0,43616 - 1 & \\ & \hline & 0,64455 - 1 & \\ - & \text{Log } V = 2,42975 & \\ & \hline & 0,21480 - 3 & \\ - & \text{Log } s = 0,07824 - 3 & \\ & \hline & 0,13656 \text{ . . . Zahl } 1,3695 & \end{array}$$

$$\frac{\sigma}{s} \text{ oder spezifisches Gewicht} = 2,9853$$

$$\begin{array}{rcl} & \text{Log } \frac{\sigma}{s} = 0,47499 & \\ + & \text{Log } s_0 = 0,11363 - 3 & \\ & \hline & 0,58862 - 3; \text{Zahl} = 0,0038782 & \end{array}$$

also:

$$\sigma_0 \text{ oder Gewicht eines Kubikcentm.} = 0,0038782 \text{ Grm.}$$

Auf ähnliche Weise findet man:

$$\frac{S}{s} = 2,9520 \text{ aus (4)} ; \frac{\sigma}{s} = 2,9872 \text{ aus (9)}$$

Erstere Zahl ist das spezifische Gewicht des luft-haltigen Dampfs, letztere das des reinen, strengere berech-

net. Dieser kommt, wie man sieht, die approximative Zahl hinlänglich nahe.

Die approximative Zahl, nach (11) berechnet, ist um so mehr hinreichend, als man in den meisten Fällen mit diesen Bestimmungen des specifischen Gewichts nur bezweckt die Verdichtung der Elemente einer zusammengesetzten Substanz kennen zu lernen, diese aber, nach den bisherigen Erfahrungen, immer nach einem sehr einfachen Verhältnisse geschieht, folglich die Aufgabe darauf zurückkommt, die dem einfachsten Verhältnisse nächst liegende Zahl zu finden. Hat man einmal diese Zahl, so läßt sich das specifische Gewicht des Dampfs aus den Atomgewichten mit ungleich größerer Genauigkeit berechnen, als man dasselbe nach dem vorhin angedeuteten Verfahren zu bestimmen im Stande ist.

Glaubt man aus diesem Grunde bei der Gleichung (4) stehen bleiben zu können, so ist erlaubt, ja *sogar genauer*, die Correction wegen der Ausdehnung des Glases zu vernachlässigen. Dann fällt, außer $\text{Log } V$ und $\text{Log } (V - v)$, auch $\text{Log } (1 + \delta(t' - t))$ fort, und die ganze Rechnung reducirt sich auf neun Zeilen.

Hätte man die Volume V und $V - v$ nicht gemessen, sondern statt defs die Gewichte R und Q bestimmt, so fände man erstere durch die Gleichungen:

$$qVs = R ; q(V - v)s = Q \dots\dots (13)$$

worin:

$$q = c \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + f(t)} \cdot \frac{760}{b} - 1 \dots\dots (14)$$

q ist das relative specifische Gewicht der Flüssigkeit gegen Luft, d. h. das Gewicht, z. B. eines Kubikcentimeters, der Flüssigkeit von der Temperatur t , gewogen in Luft bei dem Barometerstand b und bei der Temperatur t , dividirt durch das Gewicht eines Kubikcentimeters solcher Luft; ferner ist c das absolute specifische Gewicht der Flüssigkeit, d. h. das Gewicht, z. B.

eines Kubikcentimeters, der Flüssigkeit von der Temperatur 0° , gewogen im luftleeren Raum, dividirt durch das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft bei 760 Millm. Barometerstand und 0° . Endlich ist $(1+f(t))$ das Volumen eines constanten Gewichts der Flüssigkeit bei der Temperatur t , wenn es bei 0° gleich Eins ist ¹⁾. Da c und $1+f(t)$ für Quecksilber und Wasser durch Versuche ermittelt sind, so kann also q und dann mittelst (13) auch V und $V-\nu$ berechnet werden.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfs braucht man indess die Volume V und $V-\nu$, wenn man sie nicht beobachtet hat, auch nicht zu berechnen, da in den Formeln (4), (9), (11) nur das Verhältniß dieser Volume eintritt, und dieses gleich ist dem Verhältniß der Gewichte R und Q , wie aus (13) erhellt. Die Kenntniß von q ist nur nöthig für das Product Vs , (das Gewicht der Luft, welches das Gefäß aufnimmt), welches gleich ist R dividirt durch q .

Die Berechnung des specifischen Gewichts wird dann in diesem Fall, wenn man bei der Gleichung (11) stehen bleibt, analog wie vorhin:

$$\begin{aligned} \text{Log } R - \text{Log } Q - \text{Log}(1 + \delta(t' - t)) + \text{Log}(1 + \alpha t') \\ - \text{Log}(1 + \alpha t) = \text{Log } A \\ \text{Log } A + \text{Log } P - \text{Log } R + \text{Log } q = \text{Log } B \\ \frac{\sigma}{s} = A + B. \end{aligned}$$

Außerordentlich erleichtert werden alle die obi-

- 1) Bezeichnen nämlich F_0 und F die Gewichte eines unveränderlichen Volums von der Flüssigkeit bei den Temperaturen 0° und t , bestimmt im luftleeren Raum, und bedeuten L_0 und L dasselbe für die Luft, so jedoch, daß zugleich L_0 für den Barometerstand 760 Millimeter und L für den Barometerstand b gilt, so ist:

$$F = \frac{F_0}{1+f(t)}; L = \frac{L_0}{1+\alpha t} \cdot \frac{b}{760}; F_0 = cL_0; \frac{F-L}{L} = q.$$

Daraus ergibt sich obiger Ausdruck für q .

gen Rechnungen durch die diesem Aufsatze angehängten fünf Hilfstafeln. Ihre Bedeutung ist folgende:

No. I enthält $\text{Log}(1+\alpha t)$, d. h. die Logarithmen des Ausdehnungsfactoren der Luft von 0° bis 299° C.; darin ist $\alpha=0,00365$ nach Rudberg's neuer und sehr genauer Bestimmung. Die beigefügten Unterschiede dienen zur Interpolation für die Zehntelgrade.

Bei Anwendung eines Luftthermometers, wie es Prof. Mitscherlich gebraucht (S. Ann. Bd. XXIX S. 203) ist es möglich die Tafeln I und V zu entbehren. Diefes Luftthermometer besteht nämlich aus einem Glasgefäfs, dessen Rauminhalt bei den Temperaturen t und t' respective W und W' seyn mag. Es wird luftvoll und offen, neben dem Gefäfs mit Dampf, auf die Temperatur t' erhoben und dann gleichzeitig mit ihm zugeschmolzen. Nach dem Erkalten auf die Temperatur t wird es unter Quecksilber von derselben Temperatur geöffnet, und so viel von diesem Metall hineingelassen, dafs die eingeschlossene Luft genau das Volum $\frac{1}{2} W$ erfüllt. Der Druck $b-p$ (wo b der Barometerstand und p die Höhe der in das Gefäfs getretenen Quecksilbersäule), welchen die Luft alsdann erleidet, und der Barometerstand b' , bei welchem die Zuschmelzung geschah, sind die bestimmenden Elemente. Es ist nämlich:

$$\frac{W'}{\frac{1}{2}W} = \frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t} \cdot \frac{b-p}{b'}; \quad \frac{W'}{W} = \frac{1+\delta t'}{1+\delta t}$$

und hieraus:

$$2 \frac{b'}{b-p} = \left(\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t} \right) \left(\frac{1+\delta t}{1+\delta t'} \right).$$

Substituirt man diesen Werth in der Gleichung (5) und in der durch sie modificirten Gleichung (11), so werden dieselben:

$$\frac{S}{s} = 2 \frac{b}{b-p} \left(\frac{P}{V_s} + 1 \right)$$

und $\frac{\sigma}{s} = 2 \frac{b}{b-p} \left(\frac{P}{V_s} + 1 \right) \frac{V}{V-v}.$

Hieraus erhellt, daß der Barometerstand b' herausfällt, daß er also einen beliebigen, ganz unbekannten Werth haben kann, sobald man nur gewiß ist, daß die Luft im Thermometer und der Dampf in dem zweiten Rohr bei der Temperatur t' unter gleichem Drucke standen. Ueberdies bedingt diese experimentelle Bestimmung des Productes:

$$\left(\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t}\right)\left(\frac{1+\delta t'}{1+\delta t}\right),$$

wenn man nicht ein ähnliches zu berechnen wieder einführen will, daß die Werthe von b und t , bei denen $\frac{1}{2}W$ bestimmt wurde, gleich seyen mit denen von b'' und t'' bei der Wägung in No. 2 (S. 419); das läßt sich aber immer erreichen, sobald nur diese Wägung gleichzeitig mit der Bestimmung von $\frac{1}{2}W$ vorgenommen wird.

Hat man endlich statt der Volume V und $V - v$ die Gewichte R und Q bestimmt, so wird die Gleichung (11):

$$\frac{\sigma}{s} = 2 \cdot \frac{b}{b-p} \cdot \frac{Q}{R} \left(1 + \frac{Pq}{R}\right)$$

und demnach die numerische Rechnung mittelst Logarithmen folgendermaßen ausgeführt:

$$\begin{aligned} \text{Log } 2 + \text{Log } b - \text{Log } (b-p) + \text{Log } Q - \text{Log } R &= \text{Log } M \\ \text{Log } M + \text{Log } P - \text{Log } R + \text{Log } q &= \text{Log } N \end{aligned}$$

$$\frac{\sigma}{s} = M + N.$$

Die Tafel No. II enthält $\text{Log } s$, d. h. die Logarithmen vom Gewicht eines Kubikcentimeters trockner Luft, in Grammen ausgedrückt, beim Barometerstand von 760 Millimetern und bei Temperaturen von 0° bis 31° C. Zur leichteren Interpolation für die Zehntelgrade sind die Unterschiede der Logarithmen beigefügt.

Tafel No. III giebt $\text{Log } q$ oder den Logarithmen der Zahl, durch welche das Gewicht R des Wassers dividirt werden muß, um das Gewicht eines eben so großen Volums Luft, von gleicher Temperatur t mit dem

Wasser und unter dem Drucke von 760 Millimet. Quecksilber stehend gedacht, zu erhalten. Die Größe q ist nur für *Wasser* berechnet, weil man sich zur *Auswägung* des Glasgefäßes in der Regel nur dieser Flüssigkeit bedient, das Quecksilber dagegen nur zur *Ausmessung* anwendet. Die Werthe von $(1 + (ft))$ sind aus der letzten Hällström'schen Abhandlung (Ann. Bd. XXXIV S. 220) entnommen, und darnach auch der Werth von c für 0° aus Biot's Wägung berechnet.

Tafel IV enthält die für $\text{Log } s$ und $\text{Log } q$ gleiche Berichtigung wegen einer Abweichung des Barometerstandes von 760 Millimeter. Für *höhere* Barometerstände ist die Berichtigung bei $\text{Log } s$ *additiv*, für *niedrigere* *subtractiv*, bei $\text{Log } q$ ist sie umgekehrt.

Tafel V giebt $\text{Log}(1 + \delta(t' - t))$, d. h. den Logarithmen vom Ausdehnungsfactor des Glases, Dabei ist δ gleich $\frac{1}{273000}$ angenommen, wie sich aus Dulong's und Petit's Bestimmung, nach Erwägung aller Umstände, wohl am wahrscheinlichsten im Mittel für Temperaturen zwischen 0° und 300° C. feststellen läßt. Für jeden Zehntelgrad kann man unbedenklich eine Einheit der fünften Decimalstelle interpoliren.

Durch diese Hülftafeln erhält man *vier* der *sieben* Logarithmen, die zur Berechnung immer erforderlich sind, man mag nun V und $V - v$ oder R und Q beobachtet haben. Sieben Logarithmen bedarf man auch, wenn ein Luftthermometer angewandt worden war, aber es braucht dann nur ein einziger, nämlich $\text{Log } q$, aus den nachfolgenden Tafeln genommen zu werden.

Taf. I. Ausdehnung der Gase.

t .	$\text{Log}(1+\alpha t)$		t .	$\text{Log}(1+\alpha t)$.	
0	0,00000		30	0,04513	143
1	0,00158	158	31	0,04655	142
2	0,00316	158	32	0,04798	143
3	0,00473	157	33	0,04939	141
4	0,00629	156	34	0,05080	141
5	0,00785	156	35	0,05222	142
6	0,00941	156	36	0,05362	140
7	0,01096	155	37	0,05502	140
8	0,01250	154	38	0,05641	139
9	0,01404	154	39	0,05780	139
10	0,01557	153	40	0,05918	138
11	0,01710	153	41	0,06056	138
12	0,01862	152	42	0,06194	138
13	0,02013	152	43	0,06331	137
14	0,02164	151	44	0,06468	137
15	0,02315	151	45	0,06605	137
16	0,02465	150	46	0,06741	136
17	0,02615	150	47	0,06876	135
18	0,02764	149	48	0,07011	135
19	0,02912	148	49	0,07146	135
20	0,03060	148	50	0,07280	134
21	0,03207	147	51	0,07414	134
22	0,03354	147	52	0,07547	133
23	0,03501	147	53	0,07680	133
24	0,03647	146	54	0,07813	133
25	0,03792	145	55	0,07945	132
26	0,03937	145	56	0,08077	132
27	0,04082	145	57	0,08209	132
28	0,04226	144	58	0,08340	131
29	0,04370	144	59	0,08470	130

Ausdehnung der Gase.

$t.$	$\text{Log}(1+\alpha t).$		$t.$	$\text{Log}(1+\alpha t).$	
60	0,08600	130	90	0,12336	119
61	0,08730	130	91	0,12455	119
62	0,08860	130	92	0,12574	119
63	0,08989	129	93	0,12693	119
64	0,09117	128	94	0,12811	118
65	0,09246	129	95	0,12929	118
66	0,09374	128	96	0,13046	117
67	0,09501	127	97	0,13163	117
68	0,09628	127	98	0,13280	117
69	0,09755	127	99	0,13397	117
70	0,09882	127	100	0,13513	116
71	0,10008	126	101	0,13629	116
72	0,10133	125	102	0,13745	116
73	0,10259	126	103	0,13860	115
74	0,10384	125	104	0,13975	115
75	0,10508	124	105	0,14090	115
76	0,10633	125	106	0,14205	115
77	0,10757	124	107	0,14319	114
78	0,10880	123	108	0,14433	114
79	0,11003	123	109	0,14546	113
80	0,11126	123	110	0,14659	113
81	0,11249	123	111	0,14772	113
82	0,11371	122	112	0,14885	113
83	0,11493	122	113	0,14997	112
84	0,11614	121	114	0,15109	112
85	0,11735	121	115	0,15221	112
86	0,11856	121	116	0,15333	112
87	0,11977	121	117	0,15444	111
88	0,12097	120	118	0,15555	111
89	0,12217	120	119	0,15666	111

Ausdehnung der Gase.

$t.$	$\text{Log}(1+at).$		$t.$	$\text{Log}(1+at).$	
120	0,15776	110	150	0,18963	102
121	0,15886	110	151	0,19065	102
122	0,15996	110	152	0,19167	102
123	0,16105	109	153	0,19269	102
124	0,16215	110	154	0,19371	102
125	0,16324	109	155	0,19472	101
126	0,16432	108	156	0,19573	101
127	0,16541	109	157	0,19674	101
128	0,16649	108	158	0,19775	101
129	0,16757	108	159	0,19875	100
130	0,16864	107	160	0,19975	100
131	0,16972	108	161	0,20075	100
132	0,17079	107	162	0,20175	100
133	0,17186	107	163	0,20275	100
134	0,17292	106	164	0,20374	99
135	0,17399	107	165	0,20473	99
136	0,17505	106	166	0,20572	99
137	0,17611	106	167	0,20670	98
138	0,17716	105	167	0,20769	99
139	0,17821	105	169	0,20867	98
140	0,17926	105	170	0,20965	98
141	0,18031	105	171	0,21063	98
142	0,18136	105	172	0,21160	97
143	0,18240	104	173	0,21257	97
144	0,18344	104	174	0,21354	97
145	0,18448	104	175	0,21451	97
146	0,18551	103	176	0,21548	97
147	0,18655	104	177	0,21644	96
148	0,18758	103	178	0,21740	96
149	0,18861	103	179	0,21836	96

Ausdehnung der Gase.

$t.$	$\text{Log}(1+\alpha t).$		$t.$	$\text{Log}(1+\alpha t).$	
180	0,21932	96	210	0,24711	89
181	0,22028	96	211	0,24801	90
182	0,22123	95	212	0,24890	89
183	0,22218	95	213	0,24980	90
184	0,22313	95	214	0,25069	89
185	0,22408	95	215	0,25158	89
186	0,22502	94	216	0,25246	88
187	0,22597	95	217	0,25335	89
188	0,22691	94	218	0,25423	88
189	0,22785	94	219	0,25512	89
190	0,22879	94	220	0,25600	88
191	0,22972	93	221	0,25687	87
192	0,23065	93	222	0,25775	88
193	0,23158	93	223	0,25863	88
194	0,23251	93	224	0,25950	87
195	0,23344	93	225	0,26037	87
196	0,23437	93	226	0,26124	87
197	0,23529	92	227	0,26211	87
198	0,23621	92	228	0,26297	86
199	0,23713	92	229	0,26384	87
200	0,23805	92	230	0,26470	86
201	0,23896	91	231	0,26556	86
202	0,23987	91	232	0,26642	86
203	0,24079	92	233	0,26727	85
204	0,24170	91	234	0,26813	86
205	0,24260	90	235	0,26899	86
206	0,24351	91	236	0,26984	85
207	0,24441	90	237	0,27069	85
208	0,24532	91	238	0,27154	85
209	0,24622	90	239	0,27239	85

Ausdehnung der Gase.

$t.$	$\text{Log}(1+\alpha t).$		$t.$	$\text{Log}(1+\alpha t).$	
240	0,27323	81	270	0,29787	80
241	0,27408	85	271	0,29867	80
242	0,27492	84	272	0,29946	79
243	0,27576	84	273	0,30026	80
244	0,27660	84	274	0,30105	79
245	0,27744	81	275	0,30184	79
246	0,27827	83	276	0,30263	79
247	0,27911	84	277	0,30342	79
248	0,27994	83	278	0,30421	79
249	0,28077	83	279	0,30500	79
250	0,28160	83	280	0,30578	78
251	0,28243	83	281	0,30656	78
252	0,28326	83	282	0,30735	79
253	0,28408	82	283	0,30813	78
254	0,28490	82	284	0,30891	78
255	0,28573	83	285	0,30968	77
256	0,28655	82	286	0,31046	78
257	0,28737	82	287	0,31123	77
258	0,28818	81	288	0,31201	78
259	0,28900	82	289	0,31278	77
260	0,28981	81	290	0,31355	77
261	0,29062	81	291	0,31432	77
262	0,29144	82	292	0,31509	77
263	0,29225	81	293	0,31586	77
264	0,29305	80	294	0,31662	76
265	0,29386	81	295	0,31738	76
266	0,29466	80	296	0,31815	77
267	0,29547	81	297	0,31891	76
268	0,29627	80	298	0,31967	76
269	0,29707	80	299	0,32043	76

Taf. II. Gewicht eines Kubikcentim. Luft in Grm. = s .

t C°.	$\text{Log } s$ $b=760^{\text{mm}},0$	Un- ter- sch.	t C°.	$\text{Log } s$ $b=760^{\text{mm}},0$	Un- ter- sch.	t C°.	$\text{Log } s$ $b=760^{\text{mm}},0$	Un- ter- sch.
0	0,11363—3		10	0,09807—3	153	20	0,08303—3	148
1	0,11205—3	158	11	0,09654—3	153	21	0,08156—3	147
2	0,11048—3	157	12	0,09502—3	152	22	0,08009—3	147
3	0,10890—3	158	13	0,09350—3	152	23	0,07863—3	146
4	0,10734—3	156	14	0,09199—3	151	24	0,07717—3	146
5	0,10578—3	156	15	0,09048—3	151	25	0,07571—3	146
6	0,10423—3	155	16	0,08898—3	150	26	0,07426—3	145
7	0,10268—3	155	17	0,08749—3	149	27	0,07281—3	145
8	0,10113—3	155	18	0,08600—3	149	28	0,07137—3	144
9	0,09960—3	153	19	0,08451—3	149	29	0,06994—3	143

Taf. III. Wassergewicht, dividirt durch Luftgewicht = q .

t C°.	$\text{Log } q$ $b=760^{\text{mm}},0$	Un- ter- sch.	t C°.	$\text{Log } q$ $b=760^{\text{mm}},0$	Un- ter- sch.	t C°.	$\text{Log } q$ $b=760^{\text{mm}},0$	Un- ter- sch.
0	2,88576		10	2,90128	150	20	2,91570	140
1	2,88736	160	11	2,90277	149	21	2,91708	138
2	2,88896	160	12	2,90425	148	22	2,91845	137
3	2,89054	158	13	2,90571	146	23	2,91983	138
4	2,89211	157	14	2,90717	146	24	2,92119	136
5	2,89366	155	15	2,90862	145	25	2,92253	134
6	2,89521	155	16	2,91006	144	26	2,92387	134
7	2,89675	154	17	2,91149	143	27	2,92520	133
8	2,89827	152	18	2,91290	141	28	2,92653	133
9	2,89978	151	19	2,91430	140	29	2,92785	132

Taf. IV. Berichtigung zu Taf. II wegen b .

Milli- meter	über 760 ^{mm} ,0 additiv	Milli- meter	über 760 ^{mm} ,0 additiv	Milli- meter	über 760 ^{mm} ,0 additiv
	unter 760 ^{mm} ,0 subtractiv		unter 760 ^{mm} ,0 subtractiv		unter 760 ^{mm} ,0 subtractiv
1	0,00057	4	0,00228	7	0,00399
2	0,00114	5	0,00285	8	0,00456
3	0,00171	6	0,00342	9	0,00513

Dieselbe Berichtigung ist auch auf Tafel III anwendbar; nur ist sie für b über 760^{mm},0 subtractiv, und für b unter 760^{mm},0 additiv.

Taf. V. Ausdehnung des Glases.

$t' - t$	$\text{Log } 1 + \delta(t' - t)$	$t' - t$	$\text{Log } 1 + \delta(t' - t)$
100°	0,00117	200°	0,00231
110	0,00129	210	0,00216
120	0,00140	220	0,00257
130	0,00152	230	0,00269
140	0,00164	240	0,00281
150	0,00176	250	0,00293
160	0,00187	260	0,00304
170	0,00199	270	0,00316
180	0,00211	280	0,00328
190	0,00222	290	0,00339

Zusatz. Ist man, wegen Schwerflüchtigkeit der Substanz, genöthigt bei der Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes eine bedeutend hohe Temperatur, z. B. eine über 200°, anzuwenden, und bedient man sich zur Messung dieser Temperatur nicht eines Luftthermometers von der vorhin angegebenen Beschaffenheit, sondern eines Quecksilberthermometers, so muß man, um ein genaues Resultat zu erlangen, die Angaben des letzteren auf die des/ersteren reduciren, weil wir, in höheren Temperaturen, nur bei der Luft und überhaupt bei den Gasen die Anwüchse des Volums als Maafs der Temperatur (Wärme-Intensität) betrachten dürfen. Diese Reduction kann mittelst der von Dulong und Petit in ihrer Arbeit über die Ausdehnung der Körper (*Annal. de chim. T. VII p. 120*) gegebenen Tafel ausgeführt werden; sie reicht für Bestimmungen, wie die im Obigen behandelten, vollkommen aus. Indefs verdient wohl bemerkt zu werden, dafs, wenn man die letzte Genauigkeit verlangt, dergleichen Reductionen noch nicht gemacht werden können, weil dazu unter andern erforderlich wäre, die wahre Ausdehnung des Quecksilbers in höchster Schärfe zu kennen, diefs aber noch nicht der Fall ist.

Um sich hievon zu überzeugen, braucht man nur das Verfahren der HH. Dulong und Petit etwas näher in Erwägung zu ziehen. Sie maßen die Längen zweier im Gleichgewicht stehender und ungleich warmer Quecksilbersäulen, da diese Längen sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte der Säulen verhalten. Auf diese Weise kann man die wahre Ausdehnung des Quecksilbers, d. h. die Volume, welche eine Quecksilbermasse in verschiedenen Temperaturen einnimmt, allerdings unabhängig von der Ausdehnung des Glases oder jedes anderen Körpers finden; allein nur für diejenigen Temperaturen, die gleichfalls unabhängig von der Ausdehnung irgend eines Körpers gefunden werden können, also nur für Schmelz- und Siedpunkte ¹⁾. Für jede andere, mit einem Thermometer gemessene Temperatur, bleibt die so bestimmte Ausdehnung des Quecksilbers abhängig von der Ausdehnung des Glases, weil wir die thermometrischen Flüssigkeiten nicht ohne Glashüllen beobachten können. Ueberhaupt ist dann der Versuch nur ein Vergleich der Ausdehnung mehrer Körper, und es fragt sich dabei, in wiefern die Temperatur durch die Volumanwüchse eines dieser Körper gemessen werde.

Die HH. Dulong und Petit beobachteten, zur Messung der Temperatur, ein Quecksilberthermometer und ein Luftthermometer, letzteres, wie sie sagen, bloß der Controle wegen. Daraus scheint hervorzugehen, daß ihnen der eigenthümliche Vortheil des so eingerichteten Versuchs nicht recht klar geworden, denn während bei einer solchen Anordnung die drei Größen, die wahre

- 1) Die Siedpunkte von Flüssigkeiten sind freilich abhängig vom Druck der Atmosphäre, und da wir diesen durch die Länge einer Quecksilbersäule messen, auch abhängig von der Temperatur dieser Säule. Indefs könnte man, um jeden Gebrauch des Thermometers auszuschließen, sowohl der Quecksilbersäule als der zu ihrer Messung dienenden Skale entweder die Temperatur eines Schmelz- oder die eines Siedpunkts geben.

Ausdehnung des Quecksilbers, des Glases und der Luft, oder vielmehr die entsprechenden Werthe derselben, sämmtlich, und zwar unabhängig sowohl von jeder Ansicht über das Maafs der Temperatur, als auch von jeder anderweitigen Messung irgend einer dieser Größen, mit grosser Genauigkeit hätten gefunden werden können, machten sie ihre Bestimmung der wahren Ausdehnung des Quecksilbers abhängig von Gay-Lussac's Angabe über die Ausdehnung der Luft. Sie leiteten nämlich aus den Angaben des Luftthermometers die Temperaturen mittelst des Coëfficienten 0,00375 ab; von dem wir jetzt durch Rudberg's sorgfältige Versuche wissen, dafs er für *trockne* Luft (oder richtiger für Luft in einem wohl getrockneten Gefäfs) fehlerhaft ist.

Ihre Temperaturen, und mithin auch ihre Angaben über die wahre Ausdehnung des Quecksilbers sind folglich nicht ganz richtig, sobald sie, was zu vermuthen ist, ihr Luftthermometer und die Luft darin wohl getrocknet hatten. Leider giebt ihre Abhandlung über diesen letzten Punkt keine Gewifsheit, ja es ist selbst zweifelhaft, ob man unter den Temperaturen wahre oder scheinbare Volume der Luft zu verstehen habe. Sind die Temperaturen durch die wahren Volume einer wohlgetrockneten Luftmasse gemessen, so würde ihr Grad 100 etwa dem Grad 102,7 nach richtiger Skale entsprechen, und die wahre Ausdehnung des Quecksilbers für den richtigen Grad 100 würde statt $\frac{1}{55,5}$ ungefähr $\frac{1}{57}$ seyn.

Es ist sehr zu bedauern, dafs Dulong und Petit weder hier noch sonst wo in der Abhandlung das Detail ihrer Beobachtungen mitgetheilt haben. Bei der gewifs grossen Genauigkeit ihrer Messungen würde sich, wenn man das Detail besäfsse, noch jetzt Alles daraus ableiten lassen, was zu wissen Noth thut. So aber, wie die Resultate gegeben sind, haben sie gegenwärtig nur

einen sehr bedingten ungewissen Werth, und eine genaue Berichtigung derselben ist unmöglich.

Dafs sich aus einer Reihe von Messungen, wie die von Dulong und Petit unternommenen, die entsprechenden Werthe der wahren Ausdehnung des Quecksilbers, des Glases und der Luft auf eine einfache und elegante Weise herleiten liefsen, mag folgende Betrachtung zeigen. Das Wort „Temperatur“ ist dabei nur der Kürze wegen gebraucht. Es soll die Wärme-Intensität bezeichnen, ganz abgesehen von der Art ihrer experimentellen Bestimmung.

Bei dem erwähnten Versuch wird gleichzeitig beobachtet:

1) Die Höhe h'' einer auf verschiedentlich abgeänderte Temperatur t'' gebrachten Quecksilbersäule, welche einer constant in der Temperatur t' erhaltenen Quecksilbersäule von der Höhe h' das Gleichgewicht hält.

Diese Höhen verhalten sich umgekehrt wie die specifischen Gewichte des Quecksilbers oder direct wie die Volume $1 + \Delta_{t''}$ und $1 + \Delta_{t'}$ einer beim Schmelzpunkt des Eises das Volum Eins füllenden Masse Quecksilber in den Temperaturen t'' und t' . Man hat also:

$$\frac{h''}{h'} = \frac{1 + \Delta_{t''}}{1 + \Delta_{t'}} \dots \dots \dots (1)$$

2) Ein Luftthermometer, d. h. es werden gemessen die Volume einer in ein Glasgefäfs eingeschlossenen Luftmasse bei den Temperaturen t'' und t' , und unter den Drucken b'' und b' .

Fafst das Gefäfs bei den Temperaturen t'' und t' die Volume V'' und V' , und sind, bei denselben Temperaturen, $1 + \delta_{t''}$ und $1 + \delta_{t'}$ die Volume einer beim Schmelzpunkt des Eises das Volum Eins einnehmenden Glasmasse, so ist $V'' : V' = 1 + \delta_{t''} : 1 + \delta_{t'}$.

Bei der höheren Temperatur t'' füllt die Luft das Volum V'' des offenen Gefäfses gänzlich, unter dem Druck

b'' ; bei der niedrigeren Temperatur t' , bei der die Spitze des Gefäßes in Quecksilber getaucht ist, füllt sie vom Gefäß nur das Volum nV' unter dem Druck b' . Sind nun in den Temperaturen t'' und t' und unter einem constanten Druck $1 + \alpha''$ und $1 + \alpha'$ die Volume einer Luftmasse, die beim Schmelzpunkt das Volum Eins einnimmt, so ist $V'' : nV' = \frac{1 + \alpha''}{b''} : \frac{1 + \alpha'}{b'}$.

Aus dieser und der vorhergehenden Proportion ergibt sich:

$$n \cdot \frac{b'}{b''} = \frac{1 + \delta''}{1 + \delta'} \cdot \frac{1 + \alpha'}{1 + \alpha''} \dots \dots \dots (II)$$

3) Ein Quecksilberthermometer, d. h. es werden gewägt die Quecksilbermengen p'' und p' , welche ein Glasgefäß mit capillarer Oeffnung bei den Temperaturen t'' und t' ganz füllen.

Die Volume $V(1 + \delta'')$ und $V(1 + \delta')$ des Glasgefäßes bei den Temperaturen t'' und t' sind auch die des füllenden Quecksilbers. Um aus diesen Volumen die Gewichte des Quecksilbers zu finden, muß man sie mit den specifischen Gewichten desselben multipliciren. Wenn aber das specifische Gewicht des Quecksilbers beim Schmelzpunkt des Eises gleich Eins ist, so ist es bei den Temperaturen t'' und t' respective $\frac{1}{1 + \Delta''}$ und

$\frac{1}{1 + \Delta'}$; folglich sind die Gewichte p'' und p' respective $\frac{V(1 + \delta'')}{1 + \Delta''}$ und $\frac{V(1 + \delta')}{1 + \Delta'}$, und mithin das Verhältniß

$$\frac{p''}{p'} = \frac{1 + \delta''}{1 + \delta'} \cdot \frac{1 + \Delta'}{1 + \Delta''} \dots \dots \dots (III)$$

Das Verhältniß der Volume, welche eine *Quecksilbermasse* bei den Temperaturen t'' und t' einnimmt, hat man schon durch Gleichung (1):

$$\frac{1 + \Delta''}{1 + \Delta'} = \frac{h''}{h'} \dots \dots \dots (1)$$

Das Verhältniß der Volume, welche eine *Glasmasse* bei den Temperaturen t'' und t' einnimmt, ergibt sich aus (I) und (III):

$$\frac{1 + \delta_{t''}}{1 + \delta_{t'}} = \frac{p''}{p'} \cdot \frac{h''}{h'} \dots \dots \dots (IV)$$

Und das Verhältniß der Volume, welche eine *Luftmasse* in den Temperaturen t'' und t' einnimmt, findet sich aus (II) und (IV):

$$\frac{1 + \alpha_{t''}}{1 + \alpha_{t'}} = \frac{1}{n} \cdot \frac{b''}{b'} \cdot \frac{p''}{p'} \cdot \frac{h''}{h'} \dots \dots \dots (V)$$

Damit hat man Alles, was der Versuch geben kann, Angenommen, t' sey 0° oder die Temperatur des schmelzenden Eises, und t'' sey 100° oder die Siedhitze des Wassers; unter dem Druck b_{100} ; angenommen ferner, die Volumen des Quecksilbers, des Glases und der Luft bei ersterer Temperatur seyen gleich Eins, so ist

das Volum des *Quecksilbers* bei 100° :

$$1 + \Delta_{100} = \frac{h_{100}}{h_0},$$

Das Volum des *Glases* bei 100° :

$$1 + \delta_{100} = \frac{p_{100}}{p_0} \cdot \frac{h_{100}}{h_0},$$

Das Volum der *Luft* bei 100° :

$$1 + \alpha_{100} = \frac{1}{n} \cdot \frac{b_{100}}{b_0} \cdot \frac{p_{100}}{p_0} \cdot \frac{h_{100}}{h_0},$$

letzteres sowohl bei 100° als bei 0° unter dem Druck b_{100} stehend gedacht.

Auf diese Weise sind nun die *entsprechenden* oder *zusammengehörigen* Werthe der wahren Volume des Quecksilbers, des Glases und der Luft, oder ihrer Anwachse vom Schmelzpunkt des Eises an, für die Siedhitze des Wassers unter dem Druck b'' bestimmt, da alle Größen rechts von den Gleichheitszeichen durch die Beobachtung gegeben sind. Auf ähnliche Weise lassen sich, wenn die eine der beiden gegen einander drückenden Quecksilbersäulen beständig auf dem Schmelzpunkt des

Eises erhalten und die andere successiv verschiedentlich erwärmt wird (wobei ein empfindliches Quecksilberthermometer, mit *ganz willkürlicher Skale*, als *bloßer Anzeiger* der Beständigkeit der Temperatur und der Gleichheit derselben für das Quecksilber und die Luft, gebraucht werden kann), andere und beliebig entsprechende Werthe dieser Gröfsen finden und in einer Tafel zusammenstellen.

Damit ist der unmittelbare Zweck des Versuchs erfüllt, denn zunächst bezweckt dieser Versuch nichts anderes als einen *Vergleich* der Ausdehnung der Körper. Es ist dann Sache einer ferneren Untersuchung, zu bestimmen, welches Körpers Volumanwüchse als *Maafs* der Temperatur anzusehen seyen, und wenn dieß geschehen, die Ausdehnung der beiden andern Körper in diesem Maafse auszudrücken.

Nimmt man an, wozu aller Grund vorhanden, dafs die Volumanwüchse der Luft dieses Maafs abgeben, so ist für eine Temperatur t'

der wahre Wärmegrad:

$$L_t' = \frac{\alpha_{t'}}{\alpha_{100}} \dots \dots \dots (VI)$$

der Grad eines Luftthermometers, worin die Luft immer unter constantem Druck bleibt:

$$L_t' = \frac{\alpha_{t'} - \delta_{t'}}{\alpha_{100} - \delta_{100}} \cdot \frac{1 + \delta_{100}}{1 + \delta_{t'}} \dots (VII) ^1)$$

der Grad eines Quecksilberthermometers:

$$q_t' = \frac{\Delta_{t'} - \delta_{t'}}{\Delta_{100} - \delta_{100}} \cdot \frac{1 + \delta_{100}}{1 + \delta_{t'}} \dots \dots (VIII)$$

- 1) Die Gleichungen für L_t' und q_t' ergeben sich daraus, dafs, wenn die scheinbaren Volume der thermometrischen Flüssigkeit bei den Temperaturen 0° , t° und 100° respective V_0 , $V_{t'}$ und V_{100} sind, der Thermometergrad für die Temperatur t' allgemein ausgedrückt wird durch:

$$\frac{V_{t'} - V_0}{V_{100} - V_0}$$

und die scheinbaren Volume dieser Flüssigkeit gleich sind den

wornach; wenn die Größen rechts vom Gleichheitszeichen auf obige Weise bestimmt worden sind, sich Tafeln zur Reduction von q_t und l_t auf L_t leicht und streng berechnen lassen.

Wenn die zu messenden Temperaturen nicht weit über 100° hinausgehen, ist es erlaubt, die wahre Ausdehnung des Glases sowohl der wahren Ausdehnung des Quecksilbers als auch diese beiden Ausdehnungen der wahren Ausdehnung der Luft oder der Temperatur proportional zu setzen, d. h. sowohl $\delta_t = n \Delta_t$ und $\delta_{100} = n \Delta_{100}$ als auch $\delta_t = m \alpha_t$ und $\delta_{100} = m \alpha_{100}$ anzunehmen. Dann hat man:

$$l_t = \frac{\alpha_t}{\alpha_{100}} \cdot \frac{1 + \delta_{100}}{1 + \delta_t} \quad \text{und} \quad q_t = \frac{\Delta_t}{\Delta_{100}} \cdot \frac{1 + \delta_{100}}{1 + \delta_t},$$

woraus erhellt, daß selbst unter dieser Voraussetzung die Grade des Luft- und des Quecksilberthermometers nicht in aller Strenge der Temperatur proportional sind, wenn auch, was hier immer angenommen, die Skale auf dem Glase der Instrumente selbst befindlich ist. Bei 50° wahrer Temperatur z. B. würde das Luftthermometer $50^\circ,06$ zeigen, und eben so viel auch das Quecksilberthermometer, wenn das Quecksilber sich proportional der Luft ausdehnte.

Der Grad eines Dulong'schen Quecksilberthermometers, welches man füglich ein Gewichtsthermometer nennen kann, ist etwas verschieden von dem eines gewöhnlichen Quecksilberthermometers (Volumthermometer). Betrachtet man nämlich bei ersterem, was das natürlichste ist, die Gewichtsmenge des bei einer Temperatur t' ausgeflossenen Quecksilbers im Verhältniß zu der bei der Siedhitze des Wassers ausgeflossenen Gewichtsmenge, als den der Temperatur t' entsprechenden

wahren, dividirt respective durch die wahren Volume 1, $1 + \delta_t$, $1 + \delta_{100}$ der zwischen den Theilstrichen der Skale liegenden Stücke des Glasrohrs, durch welche sie gemessen werden. Siehe Rudberg, S. 281.

Grad, so wird dieser Grad, der mit Q_v bezeichnet seyn mag, da nach (III) die ausgeflossene Gewichtsmenge $= 1 - \frac{1 + \delta_v}{1 + \Delta_v}$ ist, ausgedrückt werden durch:

$$Q_v = \frac{\Delta_v - \delta_v}{\Delta_{100} - \delta_{100}} \cdot \frac{1 + \Delta_{100}}{1 + \Delta_v} \dots \dots (IX)$$

Das Verhältniß der Grade beider Thermometer ist also nach (VIII):

für die Temperatur t	für die Temperatur t''
$\frac{Q_v}{q_v} = \frac{1 + \delta_v}{1 + \Delta_v} \cdot \frac{1 + \Delta_{100}}{1 + \delta_{100}}$	$\frac{Q_{v''}}{q_{v''}} = \frac{1 + \delta_{v''}}{1 + \Delta_{v''}} \cdot \frac{1 + \Delta_{100}}{1 + \delta_{100}}$

Folglich:

$$\frac{Q_v}{Q_{v''}} \cdot \frac{q_{v''}}{q_v} = \frac{p_v}{p_{v''}},$$

d. h. der Quotient aus den Verhältnissen beider Thermometergrade für zwei Temperaturen gleich dem Verhältniß der bei diesen Temperaturen in dem Dulong'schen Thermometer zurückgebliebenen Gewichtsmengen Quecksilber. (P.)

II. *Versuche über die specifische Wärme der Gase und der Luft unter verschiedenem Druck; von C. G. Suerman, Dr. Ph. et M.¹*

Es war i. J. 1815, daß Hr. Gay-Lussac die Verdunstungskälte in trockner Luft bei verschiedenen Temperaturen durch Erfahrung und Rechnung bestimmte, und somit in eine bis dahin schwankende und unsichere Theorie Genauigkeit brachte ²). Seit jener Zeit ist dieser Gegenstand in Frankreich ganz in Vergessenheit gera-

1) *Ann. de chim. et des phys.* T. LXIII p. 315.

2) *Ann. de chim. et de phys.* T. XXI p. 82.

then. Hr. Gay-Lussac, der denselben einen der interessantesten in der Physik nennt, hatte zwar darauf hingewiesen, daß man dadurch den hygrometrischen Zustand der Luft so wie die Wärmecapacität der Gase bestimmen könne; allein erst in Deutschland und England hat man gesucht das erste dieser Probleme zu lösen.

Die Versuche von Hutton, Leslie und anderen Physikern waren sehr unvollkommen geblieben, als Hr. August in Berlin unter dem Namen *Psychrometer* einen Apparat bekannt machte, mittelst dessen er die Elasticität des in der Luft enthaltenen Dampfs zu bestimmen suchte. Dieser Apparat besteht nur in zwei sehr empfindlichen Thermometern, die durch eine Holzwand getrennt sind. Die Kugel des einen ist mit Leinwand umgeben, welche beständig feucht erhalten wird, durch einen in ein kleines Gefäß mit Wasser hinabreichenden Baumwollenfaden. Der Stand beider Thermometer, verbunden mit dem des Barometers, sind die erforderlichen Elemente zur theoretischen Lösung des Problems, welches Hr. August nach den von Hrn. Gay-Lussac aufgestellten Grundsätzen ausführt.

Seitdem haben die Hrn. Baumgartner, Bohnenberger, Stierlin und andere deutsche Physiker diese Theorie durch vergleichende Beobachtungen aufzuhellen gesucht, während in England die Hrn. Ivory und Anderson, und ganz neuerlich Prof. Apjohn in Dublin, dieselbe Aufgabe mit vieler Sorgfalt behandelt haben. Nach diesen Versuchen ist man sowohl in England als in Deutschland darüber einverstanden, daß das Psychrometer das einzige Instrument sey, welches beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft zur Hygrometrie benutzt werden kann, wiewohl es dabei noch Schwierigkeiten zu beseitigen giebt, deren Erörterung uns indeß von unserem eigentlichen Zweck zu weit abführen würde.

Dieser Zweck ist die Auseinandersetzung einer Reihe von Versuchen, die zum Behuf der Lösung des zweiten

von Hrn. Gay-Lussac angedeuteten Problems angestellt wurden. Sie sind einige Monate früher angestellt als die in gleicher Absicht unternommenen des Hrn. Apjohn ¹⁾, die ich in der That erst kennen lernte, als ich meine Arbeit angefangen. Da aber seine Versuche auf eine ganz andere Weise gemacht wurden, und, wie ich glaube, nicht allgemein bekannt sind, so erlaube ich mir sie hier kurz zusammenzufassen.

Hr. Apjohn nimmt ein Glasrohr, 1^m,27 Meter lang und 7^{mm},6 im Durchmesser, heberförmig gekrümmt und in der Biegung etwas concentrirte Schwefelsäure enthaltend. Diesen Heber verbindet er auf der einen Seite mit zwei durch Hähne verschlossene Blasen, und auf der andern Seite mit einem horizontalen Glasrohr, welches zwei Thermometer enthält, ein trocknes und ein mit der Kugel in feuchte Leinwand eingehülltes; eine der Blasen enthält Gas, die andere Luft. Indem er diese Luft durch einen constanten Druck aus der Blase trieb, gelang es ihm das befeuchtete Thermometer so zu erkalten, dafs, als er nun unmittelbar darauf den Gasstrom folgen liefs, die Verdunstungskälte ihr Maximum erreichte und die Temperatur des feuchten Thermometers stationär ward. Ein Theil des in die pneumatische Quecksilberwanne eingeführten Gases diente zur Analyse. Sogleich nach dem ersten Versuch füllte Hr. Apjohn die beiden Blasen zugleich mit atmosphärischer Luft, und bestimmte auf dieselbe Weise das Maximum der durch sie erzeugten Kälte. Der Vergleich dieser beiden Resultate gab die specifische Wärme der Gase auf folgende Weise.

Nach seinen hygrometrischen Untersuchungen nimmt Hr. Apjohn die folgende Formel an, welche fast auf die von Gay-Lussac zurückkommt :

1) *London and Edinb. Phil. Mag.* Nov. 1835, p. 385. (Siehe *Annal.* Bd. XXXIX S. 522.)

$$c = \frac{e'l}{48(t-t')} \times \frac{30}{p} \dots\dots\dots (1)$$

es bezeichnet darin c die Wärmecapacität des Gases, l die latente Wärme des Wasserdampfs, t und t' die beiden beobachteten Temperaturen, e' das der Temperatur t' entsprechende Elasticitätsmaximum des Wasserdampfs und p den barometrischen Druck. Die erste Beobachtung giebt nach dieser Formel die specifische Wärme des angewandten Gases. Man berichtigt sie nach der auf dem Wege der Endosmose eingetretenen und durch die Analyse bestimmten Menge von atmosphärischer Luft. Durch die zweite Beobachtung erhält man dieselbe Gröfse für die atmosphärische Luft: das Verhältniß dieser beiden Wärmen giebt endlich den gesuchten Werth.

Es ist zu bemerken, daß Hr. Apjohn bei der ersten Formel vergessen hat, den Werth von c durch die Dichtigkeit des Gases zu dividiren. Berücksichtigt man diesen Fehler, so findet man, nach seinen Versuchen, folgende Werthe der specifischen Wärme:

Bei gleichem Volum. Bei gleichem Gew.

Atmosphärische Luft	1,0000	1,0000
Wasserstoff	1,8948	27,5407
Stickstoff	0,9887	1,0169
Kohlenoxyd	1,0808	1,1167
Stickstoffoxydul	1,1652	0,7631
Kohlensäure	1,0916	0,7161.

Beim Wasserstoff ist der Werth das Mittel aus 4, beim Stickstoff aus 2, beim Kohlenoxyd aus 3, beim Stickstoffoxydul aus 2, und bei der Kohlensäure aus 3 Versuchen.

Jetzt wollen wir unsere eigenen Versuche auseinandersetzen. Durch einen gasometrischen Apparat, ähnlich dem von Delaroche und Bérard ²⁾, ward unter

1) Der einzige Unterschied besteht darin, daß Hr. Gay-Lussac $p - e'$ statt p annimmt.

1) Journ. de phys. T. LXXXV p. 72.

einem constanten Druck ein Gasstrom hervorgebracht, und dasselbe Gas, nachdem es zu dem Versuch gedient hatte, mit einem anderen Gasometer unter constantem Druck aufgefangen. Da indess die Versuche so geleitet waren, daß der Inhalt eines einzigen Gasometers, welcher 38 Liter betrug, zu jedem derselben hinreichte, so liefs man, nach diesem, das Gas aus dem zweiten Gasometer in den ersten zurückströmen, um den Versuch für eine gewisse Zahl von Malen zu wiederholen.

Die zuvor erwähnten Physiker hatten das Gas in Blasen eingeschlossen, die in mit den Gasometern communicirende Glasballons gebracht waren, um die Absorption des Gases durch Wasser und dessen Mengung mit Luft zu verhüten. Da dieses Mittel meinen Apparat zu verwickelt gemacht haben würde, so füllte ich die Reservoir mit einer sehr concentrirten Lösung von Kochsalz, einem Salze, welches die Absorptionsfähigkeit des Wassers bedeutend verringert. Ich habe mich versichert, daß Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas und selbst Stickstoffoxydulgas bei mehrmaliger Durchleitung durch diese Lösung nur eine sehr schwache Portion Luft enthalten. Ueberdies nahm ich die Sorgfalt, ehe ich mit einem Gase wechselte, diese Salzlösung stark zu kochen, um alle darin enthaltenen Gas- oder Lufttheilchen auszuftreiben.

Da es für diese Versuche wesentlich ist, daß das Gas vollkommen trocken sey, so ging dieses, nach dem Austritt aus dem Gasometer, erstlich auf den Boden einer großen Woulff'schen Flasche, die mit concentrirter Schwefelsäure, und, um die austrocknende Oberfläche zu vergrößern, mit Glasstücken gefüllt war, und darauf durch einen 90 Decimeter langen und 73 Millim. weiten Cylinder, der Chlorcalcium enthielt. Sonach von allem Wasserdampf befreit, wurde es in eine gekrümmte Weifsblechröhre von 22 Centim. geleitet. Jeder senkrechte Schenkel dieser Röhre enthielt ein vortreffliches

Greiner'sches Thermometer, dessen Skale, an dem man noch $\frac{1}{32}^{\circ}$ C. sehr scharf ablesen konnte, zum Apparat herausragte. Die Kugeln dieser Thermometer waren so gestellt, daß sie nicht auf einander einwirken konnten. Das erste Thermometer diente zur Bestimmung der Temperatur des Stroms bei seinem Austritt aus dem Trocken-Apparat; das andere, dessen Kugel mit Battist umhüllt war, konnte mittelst einer Schraube nach Belieben abgetrennt werden, was nöthig war, um die Kugel von Zeit zu Zeit zu befeuchten. Da der innere Druck verstärkt wurde, so daß, während des Oeffnens der Schraube, etwas Gas entweichen mußte, so war man sicher, daß beim nachherigen Verschließen keine Luft in den Apparat drang. Ein zwischen beiden Thermometern befindliches Manometer zeigte den Druck des Stromes an.

Um die stationäre Temperatur des benetzten Thermometers mit der größten Genauigkeit zu erhalten, befolgte man die gewöhnliche Methode der auf- und absteigenden Reihen; man erkaltete zunächst das fenchte Thermometer bis etwas unter die gesuchte Temperatur, und beobachtete dann, nach dessen Einführung in die Röhre, die Anwüchse der Temperatur zu festgesetzten Zeitpunkten. Wenn die Temperatur beinahe stationär geworden, unterbrach man für einen Augenblick den Strom durch Verschließen des Hahns. Alsdann begann, vermöge der Wärmestrahlung der Hülle, das Thermometer zu steigen; so wie es die feste Temperatur etwas überschritten hatte, öffnete man wieder den Hahn, so daß man, bei abermaligen Beobachtungen in denselben Zeitintervallen, eine absteigende Reihe erhielt. Der Mittelwerth aus beiden End-Temperaturen stellt sehr genau die gesuchte Größe dar. Indefs, da für gewöhnlich die Coincidenz vollkommen war, so begnügte ich mich meistens mit einigen Beobachtungen aus aufsteigenden Reihen, und einigen anderen aus absteigenden Reihen, und suchte dann nach ihnen das Mittel.

Bei meinen ersten Versuchen zeigte sich mir ein ziemlich großer Unterschied zwischen der beobachteten und der nach Gay-Lussac's Theorie berechneten Verdunstungskälte. Die Erfahrung gab immer weit weniger als die Rechnung. Allein bald gewahrte ich, daß beide um so besser stimmten, je rascher der Luftstrom war. Da nun die Menge des gebildeten Dampfs und die Geschwindigkeit des Stroms gleichzeitig wachsen, so kann diese an sich nicht auf die stationäre Temperatur einwirken, indem die von der einen Seite absorbirte Wärme dieselbe bleibt wie die von der andern gelieferte. Mitbin entspringt der Unterschied zwischen Theorie und Erfahrung aus einer anderen Quelle, und in Wahrheit findet sie ihre ganz natürliche Erklärung in der Strahlung der Hülle, welche die Thermometer umgiebt. Die Wärmemenge welche diese innerhalb gegebener Zeit zur Bildung von Wasserdampf hergiebt, hängt nur ab von dem Temperaturunterschied zwischen der Röhre und dem Thermometer. Die Wärmemenge dagegen, welche in derselben Zeit die Luft an den sich bildenden Dampf abgiebt, wächst mit der Menge dieses Dampfs, und also auch mit der Geschwindigkeit des Stroms, und daraus folgt, daß der Effect der Strahlung abnimmt mit dieser Geschwindigkeit.

Wir haben lange nach einem Mittel gesucht, diese Einwirkung der Röhre zu berechnen. Den absoluten Effect kann man freilich erfahren, wenn man die Schmelzigkeit der Erkaltung in der luftleeren Hülle bestimmt; allein da es unmöglich ist, die in gegebener Zeit sich bildende Dampfmenge auszumitteln, und man folglich die von ihr absorbirte absolute Wärmemenge nicht kennt, so war ich genöthigt bis jetzt auf diese Rechnung zu verzichten, wie interessant sie auch seyn mag für die Lösung des uns beschäftigenden Problems.

Um uns der Wahrheit möglichst zu nähern, haben wir die Geschwindigkeit des Stroms so viel vergrößert
als

als es die Natur unserer Apparate erlaubte. Zu dem Ende haben wir das Reservoir in das Stockwerk über unserem Laboratorium gebracht, ähnlich wie es Delaroché und Bérard zur Bestimmung der specifischen Wärme der Luft für hohe Drucke thaten. Um indess diese Erhöhung des Drucks zu vermeiden, haben wir an dem Gasometer, welches das Gas nach dem Versuche aufnahm, gewissermassen eine Saugkraft angebracht, indem wir den Schenkel des Hebers, durch welchen die Flüssigkeit abfloss, verlängerten. Dadurch haben wir erlangt, daß das zwischen beiden Thermometern befindliche Manometer während der Beobachtung nicht schwankte, so daß das sehr sorgfältig beobachtete Barometer genau den Druck des Stromes anzeigte. Ueberdies konnte man mittelst des zwischen dem Reservoir und dem Gasometer befindlichen Hahns die zufälligen Unterschiede des Drucks reguliren, so daß dieser während der Dauer der Beobachtung ganz constant blieb. Die Stromgeschwindigkeit, welche ich hiedurch erreichte, betrug 50 Liter in 10 Zeitminuten.

Es folge hier nun die Uebersicht der auf die beschriebene Weise angestellten Versuche. Die Gase dazu wurden mit aller Sorgfalt von Hrn. van Setten bereitet, einem sehr geschickten Chemiker, den ich mit Vergnügen hier namhaft mache. Um die Röhren und die Trokken-Apparate zu füllen, machte ich sie mehrmals luftleer. Endlich wurde die Wärmecapacität berechnet nach der Formel:

$$c = \frac{5e'(650 - t')}{8s(t - t')(p - e')},$$

in der die Buchstaben die oben angezeigten Werthe bedeuten ¹⁾. Ich habe geglaubt einen allgemein begangenen Fehler zu vermeiden, indem ich für die latente

1) Er ist nämlich s (wofür im französischen Original immer die Ziffer 5 steht) das specifische Gewicht des Gases, und $\frac{1}{2}$ das des Wasserdampfs. (Vergl. Ann. Bd. XXXIX S. 523.) P.

Wärme des Dampfs, statt der constanten Zahl 550°, welche diese Wärme für 100° C. ausdrückt, die veränderliche Gröfse $650 - t'$ nahm, weil nicht die latente Wärme des Wasserdampfs eine bei jeder Temperatur constante Gröfse ist, sondern die absolute Wärmemenge desselben, d. h. die Summe seiner latenten und seiner fühlbaren Wärme.

Atmosphärische Luft $s=1,0000$.

1	778,166	23,875	8,781	15,094	8,790	0,3033
2	762,519	21,719	7,531	14,188	8,135	0,3052
3	758,227	21,219	7,156	14,063	7,947	0,3053
4	762,621	21,000	7,156	13,844	7,947	0,3056
5	762,621	21,000	7,156	13,844	7,947	0,3056
6	761,503	22,187	7,687	14,500	8,215	0,3019
7	752,867	20,687	6,875	13,812	7,810	0,3050
8	759,649	19,531	6,250	13,281	7,511	0,3025
9	752,131	17,906	5,350	12,656	7,056	0,3015
10	752,131	18,094	5,281	12,813	7,069	0,2984
11	762,621	21,250	7,250	14,000	7,994	0,3040
12	762,621	21,000	7,062	14,000	7,910	0,3008

Sauerstoff $s=1,1026$.

1	774,965	18,500	5,875	12,625	7,337	0,2764
2	755,585	18,500	5,750	12,750	7,280	0,2786
3	754,849	18,625	5,719	12,706	7,267	0,2751
4	754,849	18,875	5,906	13,969	7,352	0,2769
5	755,585	19,000	5,844	13,156	7,323	0,2716
6	755,585	18,865	5,875	13,000	7,337	0,2764
7	755,585	10,094	5,969	13,125	7,381	0,2744
8	753,960	19,156	5,969	13,187	7,381	0,2724
9	753,960	19,000	5,969	13,031	7,381	0,2737

Wasserstoff $s=0,0688$.

1	749,362	17,875	7,500	10,375	8,119	6,1719
2	759,802	17,312	7,250	10,062	7,994	6,1698
3	759,548	17,437	7,281	10,156	8,009	6,1263
4	758,252	17,500	7,344	10,156	8,041	6,1613
5	757,770	17,500	7,344	10,156	8,041	6,1651
6	762,418	17,500	7,500	10,000	8,119	6,2823
7	761,630	17,875	7,719	10,156	8,231	6,2764
8	757,236	18,031	7,750	10,281	8,244	6,2167
9	752,334	18,250	7,844	10,406	8,294	6,2190

Kohlenoxyd $\epsilon=0,9678$.

1	769,83	22,500	7,781	14,719	8,262	0,3057
2	771,689	22,875	8,094	14,781	8,424	0,3095
3	758,938	22,750	8,031	14,719	8,391	0,3149
4	786,827	21,250	7,531	13,719	8,134	0,3168
5	776,718	21,125	7,312	13,812	8,025	0,3137
6	771,783	23,115	8,157	14,968	8,457	0,3148

Stickstoffoxydul $\epsilon=1,5269$.

1	762,443	21,250	7,844	13,406	8,294	0,2156
2	755,941	20,875	7,875	13,000	8,311	0,2248
3	769,403	20,625	7,750	12,875	8,246	0,2312
4	758,887	20,781	7,875	12,906	8,311	0,2255
5	754,645	20,875	8,000	12,875	8,375	0,2290
6	753,909	20,625	7,812	12,812	8,278	0,2278

Kohlensäure $\epsilon=1,5245$.

1	759,344	20,000	7,406	12,594	8,072	0,2247
2	753,629	20,562	7,250	13,312	7,994	0,2112
3	757,973	20,250	7,219	13,031	7,979	0,2151
4	757,719	19,312	6,969	12,343	7,355	0,2237
5	759,294	19,500	6,875	12,623	7,810	0,2170
6	766,329	19,250	6,875	12,375	8,810	0,2194
7	768,234	20,375	7,000	13,375	7,871	0,2040
8	759,929	20,000	7,094	12,906	7,947	0,2150

Da die Versuche sehr übereinstimmen, so erlaube ich mir, daraus, nach den nöthigen Berichtigungen, die Mittelwerthe abzuleiten, und sie mit den Resultaten von Delaroché und Bérard und denen von Apjohn zu vergleichen. Indefs ist es gut zu bemerken, daß ich, wegen des unvermeidlichen Fehlers, mit denen sie alle behaftet sind, nur in sofern großen Werth auf die gefundenen Zahlen lege, als sie dazu dienen, hinsichtlich der eingeschlagenen und der uns beschäftigenden Fragen einige allgemeine Resultate abzuleiten.

Spezifische Wärme, verglichen mit der
der Luft bei gleichen Volumen,
nach den Versuchen von

	des Wassers nach den Versuchen von		der Luft bei gleichen Volumen, nach den Versuchen von		der Luft, bei gleichen Gewichten, nach den Versuchen von	
	Delaroche und Bérard.	uns.	Delaroche und Bérard.	Apjohn.	uns.	Apjohn. uns.
Luft	0,2669	0,3046	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Sauerstoff . . .	0,2361	0,2750	0,9765	0,9954	0,8848	0,9028
Wasserstoff . .	0,2936	6,1892	0,9033	1,8948	12,3401	27,5407
Stickstoff . . .	0,2754	0,3135	1,0000	0,9887	1,0318	1,0169
Kohlenoxyd . .	0,2684	0,3123	1,0340	1,0808	1,0805	1,1167
Stickstoffoxydul	0,2369	0,2240	1,3503	1,1652	1,8878	0,7631
Kohlensäure . .	0,2210	0,2124	1,2585	1,0146	0,8280	0,7161
						1,0253
						0,7354
						0,6975

Vergleichen wir die beiden ersten Spalten dieser Tafel unter sich, so sehen wir, dafs, mit Ausnahme zweier Werthe, alle von uns gefundenen zu grofs sind. Dies rührt ohne Zweifel von der Strahlung der Hülle her, in welche die Thermometer eingeschlossen waren; denn diese strebt die Verdunstungskälte zu vermindern, d. h. da diese Kälte sich gemäß der Formel umgekehrt wie die specifische Wärme verhält, so strebt die Strahlung dahin, die specifische Wärme zu grofs zu machen.

Dieser Fehler mufs nothwendig auf alle Gase einwirken, doch wirkt sie nicht auf alle gleichmäfsig. Kann man diese Ungleichheit durch eine von der Natur der Theilchen abhängige verschiedene Beweglichkeit der Gase ableiten? einer vorzüglich von Dulong, bezeichneten Fehlerquelle, welche die meisten Versuche über die specifische Wärme der Gase erschwert. In der That ertheilt diese Eigenschaft den Gasen ein verschiedenes Erkaltungsvermögen; so dafs die Verdunstung z. B. in Wasserstoffgas schneller geschieht, als in Kohlensäure, die Verdunstungskälte der letzteren verhältnifsmäfsig kleiner seyn mufs, als die des ersteren. Da die berechnete specifische Wärme im umgekehrten Verhältnifs der beobachteten Kälte steht, so wird man also nach der ungleichen Beweglichkeit der Gase erwarten dürfen, die specifische Wärme des Wasserstoffgases zu klein, die des Stickstoffoxyduls zu grofs zu finden. Allein die Erfahrung giebt ein entgegengesetztes Resultat, und daraus folgt, dafs diese Eigenschaft bei der Erklärung der gefundenen Resultate wenig in Betracht kommt.

Wie mir scheint, giebt die Strahlung der Hülle auch hier noch ganz einfach die Erklärung der erhaltenen Unterschiede. In Wirklichkeit war die Geschwindigkeit des Stroms für alle Gase gleich; allein wegen des Unterschiedes in ihrer Dichtigkeit war die Gasmenge, welche in einer gegebenen Zeit durchströmte, nicht gleich; sie betrug z. B. in 7,5 Minuten bei der atmosphärischen

Luft 49,38 Grm., beim Wasserstoffgase 3,40 Grm., und bei der Kohlensäure 75,28 Grm. Mithin müßte die Dampfmenge, welche sich durch Erkaltung des Wasserstoffgases bilden konnte, weit kleiner seyn, als die, welche durch ein gleiches Volum Kohlensäure gebildet würde, und folglich müßte der Effect der Strahlung im ersten Falle größer seyn als im letzteren. Daraus folgt, daß beim Wasserstoffgase die berechnete specifische Wärme mehr von der Wahrheit abweichen muß, als bei den Gasen von größerer Dichtigkeit.

Lassen sich unsere Versuche erklären, wenn man annimmt, wie es von Hrn. Haycraft ¹⁾ und später von den HH. De la Rive und Marcet ²⁾ geschehen, daß alle Gase bei gleichem Volum eine gleiche specifische Wärme haben? In diesem Fall würde die Verdunstungskälte nothwendig dieselbe seyn in allen Gasen, was aber den Versuchen geradezu widerspricht. Allein ließen sich die beobachteten Unterschiede noch erklären durch die ungleiche Gasmenge, die bei gleicher Geschwindigkeit des Stroms in einer gegebenen Zeit durchstreichen? Beim Wasserstoffgase ist dieses, obwohl der Unterschied etwas groß, doch möglich, weil dieses Gas nur eine geringe Dichtigkeit besitzt, und in diesem Fall würden die Versuche das Dulong'sche Gesetz ³⁾ bestätigen, daß die einfachen Gase bei gleichem Volum eine gleiche specifische Wärme besitzen. Beim Kohlenoxyd ist der Unterschied sehr klein; allein bei den beiden andern zusammengesetzten Gasen steigt er dermaßen, daß wir in Betracht ihrer größeren Dichtigkeit glauben, unsere Versuche erlauben nicht die Annahme des oben erwähnten Gesetzes.

Wir haben noch eine andere Art von Versuch ge-

1) Gilb. Annalen, Bd. LXXVI S. 289.

P.

2) Dies. Annalen, Bd. XVI S. 340.

P.

3) Dies. Annalen, Bd. XVI S. 476.

P.

macht, welche dazu dienen kann, nach demselben Princip die specifische Wärme der atmosphärischen Luft bei verschiedenen Drucken, kleiner als der gewöhnliche der Atmosphäre, zu bestimmen. Der dazu angewandte Apparat besteht aus vier doppelhalsigen Woulf'schen Flaschen, vereinigt auf gewöhnliche Weise durch Glasröhren, und zum Theil gefüllt mit concentrirter Schwefelsäure und Glasstücken, um zu starke Stöße der Flüssigkeit beim Durchgang des Luftstroms zu verhüten und die trocknende Wirkung zu erhöhen. Die Röhre, welche die Luft auf den Boden der ersten Flasche leitet, ist versehen mit einem Hahn, welchen man zur Regulirung der in gegebener Zeit durchstreichenden Luft mehr oder weniger öffnet. Die Röhre, welche aus der ersten Flasche führt, leitet die wohl getrocknete Luft in einen gekrümmten Cylinder von Weisblech von gleicher Form und denselben Dimensionen, wie der bei den ersten Versuchen. Der Cylinder enthält eben so zwei Thermometer, ein festes zur Ermittlung der Temperatur des Stroms, und ein anderes abzuschraubendes mit benähter Kugel, so wie ein Manometer, zur Kenntnissnahme des Drucks. Eine Luftpumpe wirkt am andern Ende des Cylinders und erregt einen Luftstrom, welcher durch den Hahn eintritt, beim Durchgang durch die Flasche mit Schwefelsäure austrocknet, und so in den Cylinder gelangt. Da die Luftpumpe in dem Cylinder, wo die Beobachtung geschieht, ein momentanes Vacuum zu machen sucht, so ist es zweckmässig, diesen zwischen den beiden Reservoiren anzubringen, durch welche der Strom geht. Um diesen ganz constant zu machen, vergrößerte ich den Körper der Pumpe noch durch eine Glocke und eine dritte Flasche, welche ich von den übrigen durch eine Schicht Quecksilber trennte, durch die die aus dem Cylinder gezogene Luft zu gehen genöthigt war.

So erhielt ich einen trocknen Luftstrom unter einem Druck geringer als der der Atmosphäre. Wenn

man dann die Luftpumpe mit constanter Geschwindigkeit wirken läßt, was mittelst eines Metronoms leicht geschieht, so hat dieser Luftstrom einen constanten Druck, wie die gleichzeitige Beobachtung des Barometers und Manometers erweist. Läßt man die Pumpe fortwährend mit derselben Geschwindigkeit wirken, schließt aber den Hahn mehr und mehr, so erhält man Ströme von stufenweise geringeren, aber für jede Stellung des Hahns constanten Druck. Auf diese Weise sind die folgenden Versuche von 691,10 Millimet. bis 319,63 Millimet. Druck gemacht. Die Stromgeschwindigkeit war weit gröfser als bei den früheren Versuchen, nämlich 20 Liter in jeder Minute. Daraus folgt, dafs sie der Wahrheit näher kommen, und dafs es jedenfalls nicht erlaubt ist, die beiden Reihen mit einander zu verknüpfen.

No.	Druck der Ströme.	Temperatur		Verdunstungskälte.	Elasticität des gebildeten Wasserdampf.	Specifische Wärme nach		Unterschied.
		der Ströme.	der verdunstenden Fläche.			Beobachtung.	Berechnung.	
1	691,10	21° 250	6° 031	15° 219	mm 7,409	0,2856	0,2866	+0,0002
2	690,49	21° 312	6° 062	15° 250	7,423	0,2869	0,2868	-0,0001
3	683,20	20° 750	5° 750	15° 000	7,280	0,2891	0,2872	-0,0019
4	639,21	21° 438	5° 594	15° 844	7,210	0,2900	0,2895	-0,0005
5	620,24	21° 594	5° 469	16° 125	7,153	0,2915	0,2905	-0,0010
6	568,34	21° 656	4° 812	16° 844	6,885	0,2927	0,2936	+0,0009
7	560,75	21° 687	4° 686	17° 000	6,811	0,2917	0,2941	+0,0024
8	556,60	20° 875	4° 250	16° 625	6,626	0,2925	0,2943	+0,0018
9	514,55	21° 562	4° 187	17° 375	6,604	0,3018	0,2970	-0,0048
10	508,86	21° 750	4° 031	17° 719	6,535	0,2964	0,2974	+0,0010
11	467,07	20° 750	2° 937	17° 813	6,099	0,3004	0,3004	0,0000
12	434,18	21° 625	2° 750	18° 876	6,028	0,3017	0,3029	+0,0012
13	424,68	21° 750	2° 594	19° 156	5,969	0,3011	0,3037	+0,0026
14	381,02	20° 938	1° 469	19° 469	5,557	0,3081	0,3075	-0,0006
15	375,96	20° 750	1° 250	19° 500	5,479	0,3075	0,3079	+0,0004
16	339,87	21° 500	0° 750	20° 750	5,308	0,3103	0,3114	+0,0011
17	320,90	21° 594	0° 406	21° 188	5,192	0,3151	0,3134	-0,0017
18	319,63	20° 750	0° 000	20° 750	5,859	0,3149	0,3136	-0,0013

Hieraus folgt, daß die specifische Wärme der Luft zunimmt mit der Abnahme des Drucks. Indefs ist diese Zunahme nicht sehr stark, da sie bei einer Verringerung des Drucks von wenigstens auf die Hälfte nur ein Zehntel der gesammten GröÙe ausmacht. Jedoch muß man auf die vorhin erwähnten Fehlerquellen Rücksicht nehmen. Beim achtzehnten Versuch ist die Gewichtsmenge Luft, welche in gegebener Zeit durchstreicht, noch nicht die Hälfte von der Masse beim ersten Versuche. Mit hin sind die Werthe der specifischen Wärme bei geringeren Drucken noch zu groß gegen die übrigen. Allein diesem Effect wirkt eine andere Ursache entgegen, welche ohne Zweifel die erstere überwiegt, das ist die Zunahme der Verdunstungsgeschwindigkeit bei geringerem Druck, welche ihr Maximum im Vacuo erreicht. So finden wir denn hier wiederum einen analogen Effect, wie den, welcher von der verschiedenen Natur der Gase abhängt, nämlich daß die Beweglichkeit der Luft mit der Abnahme des Druckes zunimmt. Diese Ursache macht, daß die Werthe der specifischen Wärme der Luft bei geringeren Drucken zu klein sind gegen die übrigen.

Wir bedauern, daß es keine anderweitigen Resultate giebt, mit denen wir unsere Resultate vergleichen könnten. Sehen wir indefs, wie diese mit der von Hrn. Poisson ¹⁾ gegebenen analytischen Formel übereinstimmen. Nennt man γ die specifische Wärme bei constantem Druck, die p entspricht, c die, welche P entspricht, und k das Verhältniß der specifischen Wärme bei constantem Druck zu der bei constantem Volum, so hat man nach diesem berühmten Mathematiker:

$$\gamma = c \left(\frac{P}{p} \right)^{1 - \frac{1}{k}}.$$

Mit Anwendung der allgemein angenommenen Werthe findet man hienach:

1) Gilb. Annalen, Bd. LXXVI S. 269.

$$\gamma = 0,2669 \sqrt[3.4]{\frac{760}{p}},$$

woraus sich ergibt:

$p = 760$ Millim. $\gamma = 0,2669$		$p = 500$ Millim. $\gamma = 0,3018$	
700	- 0,2734	450	- 0,3111
650	- 0,2794	400	- 0,3222
600	- 0,2860	350	- 0,3350
550	- 0,2935	300	- 0,3505

Vergleicht man diese Werthe mit denen, welche wir gefunden haben, so sieht man, dafs sie in einem weit stärkeren Verhältnifs wachsen, so dafs, mit einem Druck von 550 Millimeter angefangen, die berechneten specifischen Wärmen die von uns beobachteten übertreffen. Nun ist gewifs, dafs, was für Fehler unsere Methode auch mit sich führen mag, sie doch, wegen der Strahlung der Hülle, immer die specifische Wärme zu grofs giebt. Mithin sind, nach unseren Versuchen, die von der Analyse gegebenen Werthe unmögliche Gröfsen.

Weniger um das Gesetz der Veränderungen, der specifischen Wärme bei Verschiedenheit des Drucks zu bestimmen, ein Gesetz, welches unsere Methode bisher nicht kennen zu lehren vermochte, als vielmehr um die Richtigkeit unserer Versuche zu prüfen, haben wir eine von Hrn. Clapeyron ¹⁾ nach sehr sinnreichen Grundsätzen aufgestellte Formel angewandt. Diese Formel ist folgende:

$$\gamma = A - B \log . p,$$

wo a und b unbekannte Functionen blofs von der Temperatur, und demgemäfs bei unseren Versuchen fast constant sind. Wenn man nun diese nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, so findet man:

$$\gamma = 0,5139 - 0,7998 \log p,$$

woraus für $p = 760$ folgt $\gamma = 0,2835$, ein Werth, der

1) *Journ. de l'Ecole polytechn. cah. 23, T. XIV, 1834, p. 170.*

sich weit mehr als der aus unseren ersteren Versuchen der Wahrheit nähert. Vergleicht man nun die nach dieser Formel berechneten Werthe mit den unmittelbar aus dem Versuch abgeleiteten, so sieht man, daß sie sich denselben auffallend nähern. Der wahrscheinliche Fehler, d. h. die Zahl, unterhalb welcher der Fehler in der Bestimmung mit gleicher Leichtigkeit fallen kann, berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate, beträgt 0,0015 für jede Beobachtung, 0,0070 für den Coëfficient A und 0,0026 für den Coëfficient B .

Mit Hülfe einer doppelten Compressionspumpe, welche die Luft durch die Woulf'schen Flaschen treibt, könnte man, wenn man den Hahn an der anderen Seite des Cylinders anbrächte, die nämlichen Versuche für Drucke größer als der der Atmosphäre wiederholen. Es würde leicht seyn, den Hahn so einzurichten oder ihn durch eine Schraube zu ersetzen, daß man den Druck des Stroms sehr langsam ändern könnte. Bei Fortnahme des Hahns könnte man die Versuche über die Verdunstungskälte, unter dem atmosphärischen Druck, bei verschiedenen Temperaturen wiederholen; allein aus Mangel an den dazu erforderlichen Apparaten mußte ich auf diese Arbeit verzichten.

III. *Beobachtungen über das Gefrieren;* *von Despretz.*

(*Compt. rend.* 1837, II, p. 19.)

1) Schwankung des Gefrierpunktes.

Ich habe früher gezeigt, daß der Gefrierpunkt einer jeden Lösung ein unveränderlicher Punkt ist, und daß dasselbe auch von mehreren festen Körpern gilt, mit denen ich experimentirt habe.

Man kann als sicher ausgemacht annehmen, daß ein und dieselbe saure, alkalische, salzige oder weingeistige Lösung beim Schütteln fast nie bei derselben Temperatur gefriert. In einer Kalilösung z. B., die 617 Kali auf 100000 Wasser enthält, zeigte das Thermometer im Moment der beginnenden Gefrierung bei einem Versuch $-0^{\circ},36$ C., und bei einem andern $-2^{\circ},88$ C. Eine Lösung, welche doppelt so viel Alkali enthielt, gab bei einem Versuch $-1^{\circ},03$, und bei einem zweiten $-2^{\circ},14$ C.

Wir glauben die richtige Definition des Gefrierpunktes sey: die stationäre und constante Temperatur eines und desselben Körpers, wie sie das Thermometer anzeigt, wenn die Erstarrung beginnt oder vielmehr begonnen hat. So kommt das Thermometer bei den beiden ersten Versuchen auf $-0^{\circ},29$, und bei den beiden letzteren auf $-0^{\circ},61$ C. zurück. So definirt, ist der Gefrierpunkt gleich mit dem Schmelzpunkt. Wie groß auch die Senkung unterhalb der Gefriertemperatur seyn mag, so kommt die Temperatur im Moment des Gefrierens, bis auf einige Hundertel, immer auf dasselbe zurück. In einer Lösung von kohlensaurem Kali von 371 Salz auf 10000 Wasser erreichten das Thermometer, ehe das Gefrieren sich zeigt, bei einem Versuch $-2^{\circ},73$, und bei einem zweiten $-4^{\circ},08$ C. Im Augenblick des Gefrierens kam das Thermometer beim ersten Versuch auf $-1^{\circ},16$, und beim zweiten auf $-1^{\circ},17$ C. zurück. Der Unterschied betrug also nur $0^{\circ},01$. Bei mehr als hundert Versuchen war dieser Unterschied entweder Null oder $0^{\circ},01$, selten $0^{\circ},02$ oder $0^{\circ},03$, und sehr selten $0^{\circ},04$ bis $0^{\circ},05$. Dieser letzte Unterschied rührt wahrscheinlich von einem Beobachtungsfehler her.

Blagden wufste wohl, daß das Wasser durch Auflösung einer Substanz die Eigenschaft behält, unterhalb der Gefrierung flüssig zu bleiben; allein er glaubte, daß die Temperatur-Erniedrigung geringer sey als bei reinem Wasser. Wir glauben das Gegentheil. Das reine

Wasser sinkt oft, beim Schütteln, nur sehr wenig unterhalb des Gefrierpunktes, während Salzlösungen, selbst bei tüchtigem Durchschütteln, immer um mehr als einen Grad und zuweilen um mehrere Grade darunter sinken. Es ist nicht einmal nothwendig zum Auftreten der Erscheinung, daß die Erkaltung langsam geschehe. Jede beliebige Lösung, eingetaucht in ein Gemeng von Kochsalz, Eis und Wasser bei 10° bis 15° C. unter dem Gefrierpunkt, zeigt sie gleich gut.

Die Erscheinung zeigt sich auch gleich gut in Gefäßen von Glas, von Blei oder von Kupfer. Wir haben im Allgemeinen, wegen der leichteren Handhabung, den letzteren den Vorzug gegeben. Bekanntlich siedet das Wasser, nach Hrn. Gay-Lussac's Beobachtung, später in Gefäßen von Glas als in Gefäßen von Metall.

In dem Vorbergehenden war immer eine Flüssigkeit gemeint, die in offener Berührung mit der Atmosphäre steht, und mit einem kupfernen Stab (*agitateur*) wohl umgerührt wird. Ein Thermometer mit cylindrischem Behälter taucht in die Flüssigkeit.

Nach einigen Versuchen scheint mir, daß es eine nicht beträchtliche Erschütterung giebt, über welches hinaus eine Verstärkung des Schüttelns die Gefrierung mehr verzögert als beschleunigt. Man begreift in der That, daß eine langsame Erschütterung mehr als eine rasche geeignet ist, die Theilchen mit ihren Flächen der größten Anziehung in Berührung zu bringen.

Wir haben angenommen, die Flüssigkeit sey in Masse und in Berührung mit der Luft bedeutend erschüttert. Nimmt man dagegen an, die Flüssigkeit sey in einer Thermometerröhre enthalten, so wird die Gefrierung bei jeder Lösung und jedem Körper fast immer verzögert, nicht um einige Grade, sondern um zehn, zwölf und selbst noch mehr Grade. Diese Erscheinung zeigt sich nicht bloß bei sehr engen Röhren, sondern bei Behältern, die einen Centimeter im Durchmesser halten.

Die Röhren endigen mit einem Behälter voll Luft; sie können sogar durch ein Haarröhrchen in freier Gemeinschaft mit der Luft stehen, ohne daß die Senkung der Gefrierung aufhört beträchtlich zu seyn. Wiederholte Stöße an dem thermometrischen Apparat beschleunigen nicht immer die Gefrierung. Diese Erscheinungen stehen nicht außer Verbindung mit den vor langer Zeit von Gay-Lussac am Glaubersalz beobachteten.

2) Senkung des Gefrierpunktes durch Zusatz einer fremden Substanz.

Seit langer Zeit weiß man, daß der Gefrierpunkt des Wassers durch fremde Substanzen erniedrigt wird. Wir glauben indessen nicht, daß die Beziehung zwischen dieser Erniedrigung und der Menge der fremden Substanz schon gehörig ausgemittelt sey. Wenn man die scheinbare Senkung, d. h. die von dem Thermometer vor der Gefrierung angegebene niedrigste Temperatur aufzeichnete, so würde man keine regelmäßige Beziehung zwischen dieser Senkung und der Menge der fremden Substanz erhalten, weil erstere, wie vorhin bemerkt, oft um mehrere Grade schwankt.

Man muß die Gefriertemperatur nehmen, wie wir sie vorhin definirten, alsdann findet man, daß die wahren Senkungen beinahe den Mengen der hinzugefügten Substanzen proportional sind. Wir wählen aus der Abhandlung zwei Tafeln aus, die diese Wahrheit außer Zweifel setzen werden.

Anfangstemperatur.	Maximum der Senkung.	Temperatur im Moment des Gefrierens.	Menge der auf 1000 Wasser hinzugefügten Substanz.
--------------------	----------------------	--------------------------------------	---

Reines wasserfreies kohlensaures Kali.

+ 3°,96 C.	—1°,38 C.	—0°,19 C.	6,173
2,31	—1,79	—0,19	
+ 3,81	—2,29	—0,37	12,346
2,01	—1,15	—0,38	
+ 4,48	—2,41	—0,76	24,692
1,60	—0,94	—0,79	
+ 2,84	—2,73	—0,16	37,039
5,77	—4,08	—0,17	
+ 4,82	—2,26	—0,26	74,078 (1)
4,77	—2,26	—0,26	
+ 5,16	—5,05	—0,82	148,156
12,23	—4,96	—0,86	

Reines kohlensaures Natron.

+ 2°,99 C.	—0°,30 C.	—0,24 C.	6,173
11,50	—1,21	—0,24	
+ 3,09	—1,38	—0,46	12,346
3,01	—1,53	—0,49	
+ 3,89		—0,95	24,692.
6,56	—1,44	—0,95	

Ich führe nicht die übrigen Resultate über das kohlensaure Natron an, weil sie aus einer Lösung, die mehr als 24,692 auf 1000 Theile Wasser enthält, wasserfreies Salz beim Erkalten ausscheidet. Während dieser Ausscheidungen bleibt das Thermometer stillstehen. Schwefelsaures Natron und salpetersaures Kali bieten eine ähnliche Erscheinung dar. Das kohlensaure Natron, welches beim Umrühren und in freier Berührung mit der Luft so leicht Salz ausscheidet, widersteht in Thermometerröhren selbst bei -15° C. der Gefrierung. Es ist
recht

1) Nicht ganz klar.

recht sonderbar, daß das kohlensaure Natron, obwohl verwitternd und weniger löslich als das kohlensaure Kali, den Gefrierpunkt mehr herunterbringt als dieses so zerfließliche Salz. Das schwefelsaure Kali, welches weniger löslich ist als das schwefelsaure Natron, senkt den Gefrierpunkt etwas weniger als dieses. Das Chlornatrium, welches weniger löslich ist und ein bedeutenderes Atomgewicht als das Chlorcalcium hat, senkt den Gefrierpunkt mehr.

Senkung.	Chlornatrium.		Senkung.	Chlorcalcium.	
	Temperatur beim Gefrieren.	Salz auf 1000 Wass.		Temper. beim Ge- frieren.	Salz auf 1000 Wasser.
—0°,12 C.	—0°,36 C.	6,173	—1°,38	—0°,22	0°,173
—1,20	—0,71	12,346		—0,53	12,346
—2,25	—1,41	24,692	—1,12	—1,03	24,658
—2,77	—2,12	37,039	—3,92	—1,61	37,039
—5,35	—4,34	74,078	—5,59	—3,56	74,078
—9,83	—9,20	148,156	—9,97	—8,91	148,156

3) Volumsveränderung beim Gefrieren.

Die Anomalie des Dichtigkeitsmaximums beim Wasser, welches beim Erstarren sein Volum bedeutend vergrößert, führt dahin, zu untersuchen, ob eine Beziehung stattfindet zwischen der Volumsvergrößerung beim Gefrieren und dem Dichtigkeitsmaximum.

Bekanntlich vergrößern Gußeisen und verschiedene Legierungen ihr Volumen beim Erstarren; allein beim gegenwärtigen Zustand der Physik sind die Untersuchungen, welche uns beschäftigen, auf diejenigen Körper beschränkt, deren Schmelzpunkt unter dem Schmelzpunkt des Glases liegen.

Das Verfahren, welches mir am zweckmäßigsten schien, besteht darin, mit jedem Körper ein Thermometer zu construiren. Diefes hat indeß, wie man sich wohl denken kann, viele Schwierigkeiten.

Ich experimentirte mit Margarinsäure, Oleinsäure, Stearinsäure, Olivenöl, Cetin, Paraffin und Naphthalin, welche sieben Körper selbst die nicht stickstoffhaltigen organischen Körper repräsentiren können. Sie alle erleiden bei ihrer Erstarrung eine bedeutende *Volumsverringerung*; alle *ziehen sich zusammen* beim Erkalten im flüssigen Zustande, sowohl oberhalb als unterhalb der Temperatur des Erstarrens. Sie haben also kein Maximum der Dichtigkeit.

Es bleibt zu untersuchen, ob ätherische Oele, Phosphor, Schwefel, Metalle und leicht schmelzbare Legirungen sich eben so verhalten.

IV. Ueber das specifische Gewicht des Meerwassers zu verschiedenen Zeiten an denselben Orten des Oceans; von G. J. Mulder.

(Vergl. diese Annalen, Bd. XXXIX S. 507.)

Da die Dichtigkeit des Meerwassers an verschiedenen Stellen des Oceans eine Verschiedenheit zeigt, die noch nicht genau bestimmt ist, so kann es nicht ganz uninteressant seyn, Wasser, zu verschiedenen Zeiten, an denselben Orten des Oceans geschöpft, zu untersuchen.

Ich bin dabei durch die Güte des Hrn. M. M. Versluis in Stand gesetzt; er brachte mir Wasser mit, das ungefähr an denselben Orten geschöpft worden, von wo ich dasselbe früher durch ihn erhielt.

Es folgen hier die Angaben der Orte, der atmosphärischen Temperatur und der Zeit:

No.	Länge Greenw.	Breiten.	Nächste Orte.	Temper. der Luft.	Zeit.	Witterung.
1	82° 58' O.	20° 49' S.	keine	75° F.	11. Nov. 1836	Sehr beständig, schwere wolkenreiche Luft, um Mittag bedeutende Hitze.
2	77 43	23 51		76	14. -	sehr beständig, leichte Wolken, um Mittag erträgliche Hitze.
3	26 28	34 00	In der Bai von Al- goa. 36 Faden tief.	68	14. Dec.	beständiges Wasser, helle Luft, gutes Wetter, um Mittag kühl.
4	20 59	35 55	Kap Agulhar N. W. 12½ Meile	65	20. -	Hefige Stürme, mit schwerer wolkenreicher Luft
5	0 45 W.	23 21		71	2. Jan. 1837	Passat-Wetter.
6	5 45	15 55	Rhede von St. Helena	75	9. -	sehr beständiges Wetter.
7	24 4	0 57 N.		78	21. -	schönes Passat-Wetter.
8	38 57	23 19	Wendekreis des Krebses	70	8. Febr.	Passat-Wetter.
9	27 34	40 40	Westliche Inseln	65	19. -	unbeständig, neblige Luft.
10	17 20	46 15		58	23. -	ebenso.
11	10 22	48 15	Nähe des Kanals	54	28. -	abwechselnd, zuweilen Nebel.
12	6 -0	49 24	Untiefe	48	5. März	nebelichtes Wetter.
13	0 48	50 27	Insel Wight	45	8. -	schönes Wetter.
14	O. L.	-	Nordsee	43	11. -	unbeständiges Wetter.

Ueber die Bestimmung des specifischen Gewichts dieser 14 Arten Wasser habe ich nichts besonderes mitzutheilen, da sie mit derselben Glasbirne und derselben Wage, wie früher, bei einer Lufttemperatur von $51^{\circ},5$ F. in einer Temperatur des Wassers von 50° F., also unter ungefähr den nämlichen Umständen als früher, bewerkstelligt wurde.

Die Glasbirne wog in der Luft	385,126 engl. Gr.
- - - - - destillirt. Wass.	228,76 - -
Verlust	156,37 - -

No.	Gewicht der Glasbirne im Seewasser.	Verlust derselben im Seewasser.	Spec. Gewicht des Seewassers.
1	224,45	160,68	1,0276
2	224,41	160,72	1,0278
3	224,43	160,70	1,0277
4	224,50	160,63	1,0273
5	224,50	160,63	1,0273
6	224,43	160,70	1,0277
7	224,47	160,66	1,0274
8	224,35	160,78	1,0282
9	224,44	160,69	1,0276
10	224,42	160,71	1,0277
11	224,50	160,63	1,0273
12	224,55	160,58	1,0269
13	224,61	160,52	1,0265
14	225,05	160,08	1,0237

Vergleichen wir nun die jetzt bestimmte Dichtigkeit mit der früher erwähnten, so ergibt sich:

- 1) Dafs das Meerwasser an derselben Stelle des Oceans an Dichtigkeit und also auch an Salzgehalt nicht constant ist, sondern veränderlich.
- 2) Dafs diese Variationen von der Art sind, dafs man im atlantischen Ocean keinen Unterschied in der Dichtigkeit des Wassers auf bestimmte Unterschiede der Länge und Breite annehmen darf.
- 3) Dafs die Variationen so gering sind, um von kleinen Ursachen abhängen zu können, wenigstens

im Vergleich mit der Masse Wassers, die verändert wird, und daß die Ströme süßen Wassers, welche in's Meer fließen, durch den Unterschied in Richtung und Kraft des Windes, in verschiedene Weite fortgetrieben, der Regen und der Unterschied in Temperaturen schon hinreichen, um diesen Unterschied in der Dichtigkeit hervorzurufen.

Nehmen wir das Mittel aus den 13 früheren Bestimmungen, so wird die mittlere Dichtigkeit bei der damaligen Temperatur 1,0276

Das Mittel der jetzt angegebenen 13 Bestimmungen 1,0275

V. Ueber die Kniepresse; von Professor G. Th Fechner.

Unter den verschiedenen Principien, auf welche man die Einrichtung kräftig wirkender Pressen gegründet hat, ist eins, welches zwar schon vorlängst in Anwendung gekommen ist ¹⁾, aber, trotz seiner ausgezeichneten Nutzbarkeit für gewisse Zwecke, in späteren Zeiten fast ganz vergessen worden zu seyn scheint, so daß auch im Artikel *Presse* des Gehler'schen Wörterbuchs seiner nicht gedacht ist. Indefs hat Wollaston neuerdings dasselbe bei seiner, zum Auspressen des Platinbrei's bestimmten Presse angewandt (diese Ann. Bd. XVI S. 162). Später hat der Mechanikus, Insp. Fuchs in Leipzig eine Presse auf dasselbe Princip gegründet, welche seit einigen Jahren im preussischen Staate patentirt und zu meh-

1) Wenigstens soll sich in einem, im J. 1568 in Paris erschienenen Werke: *le biverse ed artificiose Machine etc.*, die Beschreibung einer nach demselben construirten Maschine von Hamelli finden.

ren Anwendungen schon sehr verbreitet ist. (Sie unterscheidet sich von der Wollaston'schen horizontalen Presse wesentlich nur durch ihre verticale Lage.); und so eben finde ich im polytechn. Centralbl. 1836, No. 68, eine gleichfalls mit Anwendung desselben Princip's construirte Presse von Sudds, Barker, Adkins u. Comp. in Rouen beschrieben, welche jedoch etwas zusammengesetzterer Natur ist. Eine nähere Betrachtung der Wirkungen dieses Princip's, welche bisher meines Wissens noch nicht stattgefunden hat, dürfte nicht ohne Interesse seyn, da theils dasselbe Princip auch bei einer Einrichtung der menschlichen Gliedmaßen in's Spiel tritt (durch deren Betrachtung in der That Hr. Fuchs, ohne Kenntniss von den früheren Einrichtungen gehabt zu haben, zur Erfindung der seinigen geleitet wurde), theils eine nach demselben construirte einfache Presse ein sehr geeignetes Instrument zur anschaulichen Erläuterung der Zerlegung der Kräfte bei physikalischen Vorträgen abgeben kann; theils endlich die practische Anwendbarkeit dieses Princip's sich schon durch mehrfache Benutzung im Großen und Kleinen auf das Beste bewährt hat. Ich werde diese Betrachtungen zunächst an die Fuchs'sche Presse knüpfen, welcher man wohl am füglichsten den Namen *Kniepresse* geben kann.

Bekanntlich vermag man beim Ausstrecken des Knie's eine sehr große Kraft zu äußern. Man braucht sich nur, auf einem Stuhle oder einer Bank sitzend, mit dem Rücken gegen eine Wand zu lehnen, und mit etwas gebogenem Knie den Fuß gegen einen vorn befindlichen Widerstand zu stemmen, so wird man beim Versuch, das Knie auszustrecken, eine sehr starke Kraftleistung zu äußern im Stande seyn. Ganz ähnlich wirkt die Kniepresse, die in ihrer Anwendung zur Siegelpresse in Fig. 9 Taf. I vorgestellt ist, während Fig. 10 Taf. I zur Erläuterung ihres Princip's dient. In beiden Figuren sind

die sich entsprechenden Theile mit gleichen Buchstaben bezeichnet.

ACB ist eine feste Stange, welche bei A einen Drehpunkt hat. An dieser Stange ist bei C eine zweite Stange CD eingelenkt, und an letztere ist bei D der verticale Pressstempel DE abermals eingelenkt. Der Punkt A liegt in derselben Verticale als D , und es ist die Einrichtung getroffen, daß der Pressstempel bloß einer verticalen Bewegung fähig ist, indem er in den Rahmen oder Schlitten FG befestigt ist, der sich längs der Säulen des Gestells auf- und abschiebt. In dieser Presse stellt AC den Oberschenkel, CD den Unterschenkel, C das Knie, DE den Fuß und die am Ende B des Hebelarms BA wirkende Kraft die Muskelkraft (die allerdings beim menschlichen Knie etwas anders angebracht ist) vor. Bei einem Druck auf das Ende B streckt sich das Knie C , der Fuß DE steigt herab und tritt mit großer Kraft auf die zu pressende Unterlage.

Die Wirkung dieser Presse erklärt sich folgendermaßen. Abstrahiren wir von der Verlängerung des Oberschenkels CB und nehmen die Kraft in C selbst, senkrecht auf AC , an, was darauf zurückkommt, daß wir die Vervielfältigung des Drucks, welche das mitwirkende Hebelprincip hervorbringt, bei Seite lassen, um bloß den Druck zu betrachten, welcher durch das Strecken des Knie's an sich hervorgebracht wird. Stellen wir die Größe der in C wirkenden Kraft durch Cm vor, und zerlegen dieselbe nach den Richtungen CA , CD , so erhalten wir für die beiden Seitenkräfte respectiv die Größen Cq , Cp , deren jede, wenn der Winkel DCA nur noch wenig von 2 Rechten abweicht, beträchtlich größer als Cm ausfallen wird. Die, in die Richtung CD fallende Seitenkraft Cp zerlegt sich nun bei D abermals in die längs DE wirkende Verticalkraft Cr , welche den nützlichen Effect gegen die Unterlage äußert,

und in die Horizontalkraft rp , welche einen Druck gegen das Gestell bewirkt. Cr ist nur wenig kleiner als Cp , wenn sich der Winkel DCA 2 Rechten nähert.

Aus dieser Construction geht hervor, dafs der nützliche Druck in dem Maafse, als sich das Knie streckt, mithin der Winkel ACD gröfser oder sein Supplement DCB kleiner wird, immer mehr zunimmt; und zwar geht diese Zunahme bis in's Unbestimmte. Deutlicher wird diefs durch folgende Darstellung erhalten.

Die in C senkrecht auf AC wirkende, durch Cm vorgestellte, Kraft sey $=P$; die Länge des Oberschenkels $AC=a$, die des Unterschenkels $CO=b$, der Abstand $AD=c$, der Winkel $DCB=\alpha$, endlich der Winkel $CDA=\gamma$. Es kommt darauf an, den, in der Richtung DE wirkenden, durch Cr vorgestellten, Nutzeffect K als Function von P, a, b, α auszudrücken.

Nun ist:

$$Cr=K=Cp \cos \gamma \dots\dots\dots (1)$$

$$Cp=\frac{P}{\sin \alpha} \dots\dots\dots (2)$$

$$\sin \gamma=\frac{a \sin \alpha}{c} \dots\dots\dots (3)$$

$$c^2=a^2+b^2+2ab \cos \alpha \dots\dots\dots (4)$$

Aus der Combination dieser Gleichung findet sich:

$$\begin{aligned} K &= \frac{P \cos \gamma}{\sin \alpha} = P \sqrt{\frac{1}{\sin^2 \alpha} - \frac{a^2}{c^2}} \\ &= \frac{P}{\sin \alpha} \frac{(b+a \cos \alpha)}{\sqrt{b^2+a^2+2ab \cos \alpha}} \dots\dots (5) \end{aligned}$$

Es kann nützlich seyn, den Krafteffect K statt der Function des Winkels α vielmehr als Function der verticalen Erhebung des Pressstempels über seinen tiefsten Stand, welche gleich $a+b-c$ ist, auszudrücken. Setzen wir diese Erhebung $=h$ und die ganze Höhe der Presse $a+b=H$, so finden wir:

$$K = 2abP \sqrt{\frac{1}{(2H-h)(2a-h)(2b-h)}} = \frac{1}{4b^2(H-h)^2} \quad (6)$$

oder, wenn h sehr klein wird:

$$K = P \sqrt{\frac{ba}{2hH}} \dots\dots\dots (7)$$

Bestimmen wir jetzt auch die übrigen Drucke. Es sey:
K' der auf *DE* senkrechte Druck *pr*, welcher sich
 nach vorne gegen die Säulen des Gestells äussert.;
L die nach *CA* wirkende Seitenkraft *Cq*.
M ihr vertical aufwärts wirkender Theil.
M' ihr horizontal gegen die Säulen des Gestells wirkender Theil.

Durch einfache Zerlegung der Kräfte ergibt sich:

$$K = \frac{P \sin \gamma}{\sin \alpha} = \frac{Pa}{c} = \frac{Pa}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos \alpha}} \dots\dots (8)$$

$$L = P \cot \alpha \dots\dots\dots (9)$$

$$M = P \cot \alpha \frac{(a + b \cos \alpha)}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos \alpha}} \dots\dots\dots (10)$$

$$M' = \frac{Pb}{c} \cos \alpha = \frac{Pb \cos \alpha}{\sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \cos \alpha}} \dots\dots\dots (11)$$

Zum Anhalt für einige nachher zu ziehende allgemeine Folgerungen mag hier eine Tabelle folgen, in welcher für verschiedene Streckungen des Knie's, d. h. verschiedene Werthe des Winkels α und verschiedene Verhältnisse der Längen des Ober- und Unterschenkels gegen einander die zugehörige Kraftvervielfältigung $m = \frac{K}{P}$ und die zugehörige Hebung der Presse, in Thei-

len ihrer ganzen Höhe ausgedrückt, $h' = \frac{h}{H}$, berechnet ist, und zwar habe ich hiebei die Fälle gewählt, wo $b = 6a$, nach welchem Verhältnisse eine, im hiesigen physikalischen Cabinet befindliche, grössere Presse dieser Art construirt ist, ferner wo $a = b$, weil diefs einen Maximumwerth giebt, endlich wo a gegen b und wo b

gegen a verschwindet, um hiedurch Gränzwerthe zu erhalten. In beiden letzten Fällen ist h' stets Null, daher nicht mit ausgezeichnet.

α	$b = 6a$		$b = a$		$a = 0$	$b = 0$
	m	h'	m	h'	m	m
90°	0,9864	0,1310	0,7071	0,2930	1,0000	0
80	1,0027	0,1069	0,7779	0,2340	1,0154	0,1763
70	1,0528	0,0811	0,8717	0,1809	1,0711	0,3640
60	1,1446	0,06323	1,0000	0,1340	1,1547	0,5774
50	1,2968	0,04733	1,1831	0,09369	1,3054	0,8391
40	1,5487	0,02909	1,4619	0,06031	1,5557	1,1912
30	1,9947	0,01562	1,9318	0,03407	2,000	1,7320
20	2,9193	0,00741	2,8794	0,01519	2,9238	2,7475
10	5,7570	0,00186	5,737	0,00381	5,7588	5,6713
5	11,473	0,000468	11,463	0,000942	11,474	11,430
2½	22,925	0,000116	22,920	0,000238	22,926	22,904
2	28,653	0,0000770	28,649	0,000153	28,654	28,636
1	57,298	0,0000186	57,297	0,0000378	57,298	57,290
½	114,593	0,0000043	114,592	0,0000095	114,593	114,589
0	∞	0	∞	∞	∞	∞

Die Hauptfolgerungen aus Vorstehendem in Betreff der Wirkung und vortheilhaftesten Einrichtung der Presse sind folgende:

1) Unter den Richtungen, in welchen man die Kraft auf den Oberschenkel wirken lassen kann, ist die, bei Aufsuchung der Formeln zu Grunde gelegte senkrechte wirklich die vortheilhafteste. Bei jeder schiefen Anbringung der Kraft würde, wie man leicht durch Zurückgehen auf die zur Ableitung der Formel gebrauchte Construction findet, der nützliche Druck sich nach Verhältniß des Sinus des Neigungswinkels der Kraft gegen den Oberschenkel mindern.

2) Welches Verhältniß auch beide Schenkel a und b zu einander haben mögen, so wird, wenn die Streckung des Knie's etwas bedeutend wird, der nützliche Druck merklich genau gefunden, wenn man die angebrachte Kraft mit der Cosecante des Streckungswinkels α multiplicirt, oder mit dem Sinus dieses Winkels dividirt. Macht man den Oberschenkel a sehr klein gegen

den Unterschenkel b , so wird diese Regel merklich genau werden für jede, auch eine größere Streckung des Knie's, machte man umgekehrt den Unterschenkel b sehr klein gegen den Oberschenkel a , was aber nie vortheilhaft seyn kann, so fände man den nützlichen Druck für jede Streckung des Knie's gleich dem Product der angebrachten Kraft in die Cotangente des Streckungswinkels. Da man nun die Presse stets nur bei starker Streckung des Knie's benutzen, und überdies, wie das Folgende lehrt, es immer vortheilhaft finden wird, den Schenkel a kleiner oder wenigstens nicht größer als b zu machen, so kann die erste Regel bei der Anwendung der Presse im Allgemeinen als eine genügende Annäherung dienen, und man wird selbst bei den stärkeren Streckungen auf keine sehr in Betracht kommende Weise fehlen, wenn man den nützlichen Druck dem Streckungswinkel α selbst umgekehrt proportional setzt.

3) Da, sich im Act der Thätigkeit dieser Presse das Knie immer mehr streckt, in dem Maafse, als die Unterlage zusammengedrückt wird, so wächst die Kraft der Presse während ihrer Wirkung immer mehr. So lange der Streckwinkel α noch einigermaßen beträchtlich ist, leistet das Princip der Kniepresse keinen großen Nutzen, und der Effect der Presse hängt dann hauptsächlich von dem Verhältniß des Hebelarms BA zu BC und den, etwa sonst noch am Ende des Hebels B wirkenden mechanischen Potenzen ab. Mit der, bei der Wirkung von selbst eintretenden, Streckung des Knie's wächst aber der Druck in's Unbestimmte.

4) Dessen ungeachtet kann der durch diese Presse zu erreichende Effect eine gegebene Gränze nicht überschreiten, selbst abgesehen von dem Gleichgewichtszustande, den die mit der Zusammendrückung zunehmende Elasticität der Unterlage vor dem Zerbrechen oder der gänzlichen Abplattung derselben etwa herbeiführen kann. In dem Maafse nämlich, als sich das Knie streckt, rückt

der Pressstempel tiefer herab, und der Raum, der ihm noch bis zu seinem tiefsten Stande zu durchlaufen bleibt, wird kleiner. Dieser Raum ($h = a + b - c$), welchen ich die *Hebung der Presse* nenne, bestimmt die Gröfse des überhaupt *möglichen* Zusammendrucks, welcher durch irgend eine an der Presse angebrachte Kraft bei der, dieser Hebung zugehörigen, Streckung des Knie's noch geleistet werden kann; denn wenn der Stempel die Unterlage um die Hebungsgröfse h zusammengedrückt hat, kann er nicht tiefer herabrücken. Für einen verschwindenden Winkel α ist allerdings die Kraftverstärkung unendlich, aber zugleich die Hebung Null, mithin auch die mit dieser unendlichen Kraft zu bewirkende Zusammen-drückung Null. Die Presse hört also hier auf einen nützlichen Effect zu äufsern. Im Allgemeinen folgt aus Vorstehendem, dafs die Presse um so gröfserer Leistungen fähig seyn wird, je gröfser ihre Hebung für eine gegebene Vervielfältigung der Kraft ist.

5) Die Hebung h stéht für eine gegebene Kraftverstärkung m , bei übrigens gleichen Umständen, im Verhältnifs der Höhe der Presse ($H = a + b$), wobei die gleichgültige Höhe des Stempels DE mit eingerechnet ist. Eine grofse Höhe der Presse ist in sofern vortheilhaft.

6) Was das Verhältnifs beider Schenkel zu einander anlangt, so findet man, dafs die *Kraftverstärkung* sich in keinem sehr beträchtlichen Grade für eine gegebene Streckung mit Aenderung des Verhältnisses der Schenkel ändert. Man findet ein Maximum, wenn der Oberschenkel verschwindend klein gegen den Unterschenkel ist, ein Minimum im umgekehrten Falle; aber jenes Maximum verhält sich zu diesem Minimum wie $1 : \cos \alpha$; und wenn daher der Winkel α klein wird, und beide Schenkel überdies ein endliches Verhältnifs zu einander haben, wie es beim Gebrauch der Presse stets der Fall ist, so wird die Aenderung in der Kraftverstärkung m durch Abänderungen im Längenverhältnifs

der Schenkel bei gegebenem Winkel α nie sehr bedeutend werden können, wie auch ein Blick auf die Tabelle zeigt. Dagegen ändert sich sehr beträchtlich die Gröfse der *Hebung* für eine gegebene *Streckung* des Knie's mit Aenderung des Verhältnisses $a : b$, und wird ein Maximum, wenn $a=b$ (wie man aus der Formel (4) durch Differenzirung von c bei constant gesetztem Winkel α finden kann), verschwindet dagegen, wenn a gegen b oder umgekehrt b gegen a verschwindet ¹⁾).

Es würde daher am meisten Vortheil gewähren, Oberschenkel und Unterschenkel an Länge gleich zu machen, wenn nicht bei Zuziehung der Hebelwirkung hiedurch ein ungünstigeres Verhältnifs der Hebelarme $CA : BA$ entstände, als wenn man a kleiner als b macht, daher es allerdings im Allgemeinen vortheilhaft seyn wird, den Oberschenkel gegen den Unterschenkel zu verkürzen, um dem Hebel eine kräftigere Wirkung zu geben. Uebrigens wird, für $a=b$, sowohl K als h durch eine sehr einfache Formel bestimmt, nämlich:

$$K = \frac{P}{2 \sin \frac{\alpha}{2}} ; h = 2H \sin^2 \frac{\alpha}{4}$$

6) Selbst bei dem günstigsten Verhältnifs von $a : b$, der Gleichheit nämlich, beginnt doch in der einfachen Kniepresse die grofse Verstärkung des Drucks erst dann,

- 1) Streng genommen kann es allerdings nicht ein für alle *Hebungen* gleich vortheilhaftestes Verhältnifs von $a : b$ geben; denn, sucht man direct aus der Formel 6, bei welchem Verhältnifs von $a : b$ das Maximum von K eintritt, indem man $a=xH$, $b=(1-x)H$ setzt, dann K in Bezug auf x differenzirt und das Differenzial von $K=0$ setzt, so findet man, dafs in die hiedurch entstehende Gleichung sechsten Grades, wodurch x bestimmt wird, auch h selbst mit eingeht. Vernachlässigt man indefs in dieser Gleichung h gegen H , so ergibt sich der Werth $x=\frac{1}{2}$, welcher kürzer aus der Formel (7) gefunden wird. Sonach nähert sich das Verhältnifs $a=b$ um so mehr dem vortheilhaftesten, je kleiner die Hebung wird.

wenn das Knie schon ziemlich gestreckt und die Hebung sehr klein geworden ist, und die Hebung nimmt schneller ab, als die Kraft zunimmt (bei kleinen Hebungen im quadratischen Verhältniß), wovon man sich durch einen Blick auf die Tabelle überzeugen kann.

So gehören bei einer mannhohen (6 Fufs hohen) Presse für Gleichheit des Ober- und Unterschenkels folgende Werthe zusammen:

Streckung α .	Vervielfältigung der Kraft m .	Hebung h .
60°	1,000	10,058 Zoll
30	1,932	2,453 -
10	5,737	3,288 Lin.
5	11,473	0,814 -
2½	28,653	0,206 -
1	57,298	0,033 -

Hieraus erhellt, daß mittelst der einfachen, durch keine anderweiten mechanischen Hülfsmittel unterstützten, Kniepresse ein Körper bloß um eine kleine Dicke kräftig zusammengepresst werden kann. Die Kniepresse wird daher ihren hauptsächlichsten Nutzen da leisten, wo es gilt, Körper um eine kleine Dicke sehr stark zusammenzupressen, und in diesem Bezuge scheint sie (mit einem der Höhe der Presse ungefähr gleichen Hebelarme BA) zu Siegelpressen vor jeder andern den Vorzug zu verdienen, ist auch schon in dieser Anwendung ziemlich verbreitet und beliebt. Indefs auch da, wo es gilt, um größere Dicken zusammenzupressen, wird das Princip der Kniepresse vortheilhaft mit andern mechanischen Potenzen in Verbindung gebracht werden können, um den letzten Zusammendruck, wo die Körper am meisten widerstehen, mit der größten Kraft zu bewerkstelligen. In dieser Hinsicht hat sich diese Presse als Oelpresse ausnehmend vortheilhaft bewährt, scheint auch zum Zerquetschen der Runkelrüben gute Dienste zu leisten. Die

Einrichtung, welche der Erfinder zur Anwendung als Oelpresse getroffen hat, ist die, daß der Hebel AB durch eine am Ende B angebrachte gezähnte Stange mittelst einer Winde in Bewegung gesetzt wird. In andern Fällen kann die Bewegung durch eine Schraube geschehen, deren Mutter im Ende B des Hebels enthalten ist, und deren Kopf durch ein Loch im unteren Theile des Unterschenkels lose hindurchgeht, u. s. f.

7) Da in dieser Presse außer dem abwärts gerichteten nützlichen Druck auch noch ein Druck aufwärts, so wie Seitendrucke in horizontaler Richtung stattfinden, welche sich alle gegen das Gestelle äußern, und durch die Formeln 8 bis 11 bestimmt werden, so geht hieraus das Erfoderniß hervor, dem Gestelle eine große Festigkeit zu verleihen. Namentlich wird der vertical aufwärts gerichtete Druck M bei ziemlich gestrecktem Knie dem nützlichen Druck K merklich gleich, steht nämlich dann zu ihm im Verhältniß von $\cos \alpha : r$, wo $\cos \alpha$ selbst nahe 1 ist.

Kleine, als Siegelpressen und zu Collegienversuchen besonders geeignete, Pressen von der in der Figur vorgestellten Einrichtung, von circa $2\frac{1}{4}$ rheinl. Duod. Zoll Länge des Oberschenkels, 8 Zoll Länge des Unterschenkels, und einer Hebellänge BA gleich der Summe beider Schenkellängen werden von Hrn. Fuchs zu Preisen zwischen 3 und 5 Rthl. geliefert. Ein kräftiger Mann vermag mittelst einer Presse von diesen Dimensionen durch den bloßen Druck der Hände eine Bleikugel von 5,6 Lin. Durchmesser zu einer Scheibe von 0,625 Lin. zusammenzupressen.

VI. Theorie der Farben dünner Blättchen ¹⁾.

- 1) Wenn ein Wellenzug auf zwei Glasplatten fällt, die durch einen schmalen Zwischenraum getrennt sind, so wird ein Theil des Lichts an der Unterfläche des oberen Glases und ein Theil an der oberen Fläche des unteren Glases reflectirt. Beide Theile interferiren. Es soll nun die Intensität der Mischung gefunden werden.

Es sey AB (Fig. 11 Taf. I) der Weg einer Lichtportion, welche in die Richtung BC gebrochen und bei C zum Theil nach der Richtung CD zurückgeworfen wird, während ein anderer Theil bei C gebrochen wird, bei E auf die untere Platte fällt, daselbst theilweise nach F reflectirt und dort wieder theilweise nach FG , parallel mit CD gebrochen wird. Man ziehe FD senkrecht auf CD . Dann wird der Weg, welchen eine Welle bei ihrem Vorrücken von C nach D beschrieben hat, gemessen durch den äquivalenten (in derselben Zeit zurückgelegten) Weg im Vacuo, gleich $\mu \cdot CD$ seyn, während der Weg, welchen die andere bei ihrem Gange von C nach F (wo ihre Vorderseite dieselbe Lage hat wie die Vorderseite der, welche D erreichte) beschrieb, $CE + EF$. Der Ueberschuß des letzteren über den ersteren ist:

$$CE + EF - \mu \cdot CD.$$

Be-

- 1) Entnommen aus Airy's Darstellung der Undulationstheorie, in dessen *Mathematical Tracts* (2 edit) p. 301. — Die Theorie der Farben dünner Blättchen ist zwar schon von Young und von Fresnel (Ann. Bd. XII S. 197 und 599) gegeben, indess nur in allgemeinen Zügen. Es schien daher eine etwas ausführlichere Entwicklung derselben kein unpassender Gegenstand für diese Annalen, um so mehr, als wohl nicht Jedermann sich klar gemacht haben dürfte, warum gerade nur dünne Blättchen Farben zeigen.

P.

Bezeichne D den Abstand der Platten, β den Einfallswinkel bei B , und γ den Brechungswinkel, so ist:

$$CE + EF = \frac{2D}{\cos \beta},$$

ferner:

$$CD = FC \cdot \sin \gamma = 2D \tan \beta \cdot \sin \gamma$$

$$\mu \sin \gamma = \sin \beta,$$

folglich der erwähnte Ueberschuß:

$$= \frac{2D}{\cos \beta} - \frac{2D \sin^2 \beta}{\cos \beta} = 2D \cos \beta.$$

Sey nun die Oscillationsamplitude des von C reflectirten Lichts:

$$A \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x),$$

wo der Abstand x durch den aequivalenten Weg in Luft gemessen ist, so wird die Amplitude der von E reflectirten Welle ausgedrückt seyn durch:

$$B \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x - 2D \cos \beta),$$

und die Intensität des Lichts, in welchem die Verschiebung eines Theilchens durch die Summe dieser Größen ausgedrückt ist, wird die gesammte Intensität seyn. Dabei muß man sich erinnern, daß wir berechtigt sind, die Vorzeichen von A und B entgegengesetzt anzunehmen.

Wir haben hier die Betrachtung überschlagen, daß ein Theil des Lichts, welches von F nach H reflectirt ist, wiederum bei H theilweis reflectirt und bei K theilweis gebrochen wird, und die übrigen Theile auch successiv reflectirt werden. Klar ist, daß (wenn man V für $2D \cos \beta$ setzt) der bei K gebrochene Theil um $2V$ verzögert wird, der an dem nächsten Punkt um $3V$ und so fort. Gesetzt nun es sey, wenn Licht aus Glas in Luft übergeht,

die einfallende Schwingung: $a \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x)$

die zurückgeworfene - $ba \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x)$

die gebrochene - $ca \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x)$

und ferner sey für den Uebergang des Lichts aus Luft in Glas der Coëfficient der zurückgeworfenen Schwingung mit e , und der der gebrochenen Schwingung mit f multiplicirt. Wenn dann der Coëfficient des in Richtung BC gehenden Lichts a ist, so wird der des bei C zurückgeworfenen Lichts ab seyn, der des bei F gebrochenen $acef$, der des bei K gebrochenen ace^3f und so fort. Auf diese Weise wird die gesammte Schwingung:

$$ab \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x) + acef \left\{ \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x - V) \right. \\ \left. + e^2 \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x - 2V) + e^4 \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x - 3V) + \dots \right\} \\ = a \left\{ b \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x) + cef \cdot \frac{\sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x - 2V) - e^2 \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x)}{1 - 2e^2 \cos \frac{2\pi}{\lambda}V + e^4} \right\}$$

Nun mögen die Schwingungen in oder senkrecht auf der Einfallsebene geschehen ¹⁾, so ist immer:

$$e = -b \text{ und } cf = 1 - e^2 \dots^2).$$

Gebraucht man diese Gleichungen zur Vereinfachung des obigen Ausdrucks, und löst ihn auf in die Formel:

$$F \sin \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x) + G \cos \frac{2\pi}{\lambda}(\nu t - x),$$

- 1) Wenn beide Arten von Schwingungen da sind (wie man annehmen kann im gewöhnlichen Licht. P), so muß man die Helligkeit für jede berechnen und die Summe beider nehmen.
- 2) Diese Folgerungen ergeben sich aus den von Fresnel für die Intensität des zurückgeworfenen und gebrochenen Lichts aufgestellten Formeln (Ann. Bd. XXII S. 90).

wo $F^2 + G^2$ die Intensität bezeichnet, so findet man für die Helligkeit des reflectirten Lichts:

$$\frac{4ae^2 \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} V}{1 - 2e^2 \cos \frac{2\pi}{\lambda} + e^4} \quad \text{od.} \quad \frac{4a^2 e^2 \sin^2 \frac{2\pi}{\lambda} D \cos \beta}{(1 - e^2)^2 + 4e^2 \sin \frac{2\pi}{\lambda} D \cos \beta} \quad (1)$$

Wir haben angenommen, es befinde sich zwischen den Glas- oder Glimmerplatten eine dünne Schicht Luft oder leeren Raums; allein es ist klar, daß die Untersuchung in jeder Hinsicht gültig bleibt, wenn auch eine dünne Schicht Flüssigkeit, wie z. B. eine Seifenblase, auf beiden Seiten von Luft umgeben ist. Untersuchen wir jetzt die einzelnen Fälle.

1) Wenn $D=0$, so ist die Intensität $=0$, was auch der Werth von λ sey. Wenn also Glasplatten genau oder sehr nahe genau in Berührung stehen, oder wenn eine Seifenblase ihren dünnsten Zustand erreicht hat, findet keine Reflexion statt, der obere Theil erscheint vollkommen schwarz.

2) Die Intensität ist auch $=0$, wenn $D \cos \beta = \frac{1}{2} \lambda$, $=\lambda$, $=\frac{3}{2} \lambda$ u. s. w. Wenn aber Lichter von verschiedenen Farben mit einander gemischt sind, ist es unmöglich sie alle durch denselben Werth von D verschwinden zu machen, und daher wird kein Werth von D vollkommene Dunkelheit geben.

3) Ist $D \cos \beta = \frac{1}{2} \lambda$, und nimmt man den Werth von λ , welcher den mittleren Strahlen des Spectrums (den grüngelben) entspricht, so wird die Helligkeit der verschiedenen Strahlen fast in demselben Verhältniß stehen, wie im einfallenden Licht, oder das reflectirte Licht wird beinahe weiß seyn. Diefß wird aber nicht mehr der Fall seyn bei Vergrößerung des Werthes von D , oder das reflectirte Licht wird farbig seyn, bis D so groß geworden, daß $\frac{4 D \cos \beta}{\lambda}$ für eine große Anzahl

verschiedener Lichtarten, die sehr kleinen Unterschieden von λ entsprechen, die Werthe von successiven ungeraden Zahlen erhalten hat ¹⁾).

- 2) Unter den vorherigen Umständen die Intensität des in die zweite Platte gebrochenen Lichts zu finden.

Leicht ersichtlich ist, daß der Coëfficient der bei *E* gebrochenen Schwingung acf ist, der der bei *H* gebrochenen: ace^2f , und so fort. Auch ist die bei *H* eintretende Welle gegen die bei *E* eingetretenen um dieselbe GröÙe V zurück wie zuvor. Folglich wird die Summe der Schwingungen:

- 1) In diesem einfachen Satze liegt der Schlüssel zu der Thatsache, daß Düntheit der Blättchen eine nothwendige Bedingung zum Auftreten ihrer Färbung ist, — daß überhaupt zur *Sichtbarkeit* einer jeden Interferenz-Erscheinung im *weißen* oder *heterogenen* Licht allemal ein *kleiner* Gangunterschied zwischen den interferirenden Strahlen erfordert wird. Die Interferenz findet immer statt, wie groß auch der Gangunterschied seyn mag, aber *sichtbar* wird sie bei weißem Licht unter den gewöhnlichen Umständen, nur dann, wenn der Gangunterschied ein kleiner ist. Diese Wahrheit ist, wie so viele andere in der Optik, zwar schon von Fresnel ausgesprochen worden, aber wir glauben sie hier nochmals wiederholen zu müssen, weil es scheint, daß sie nicht überall gehörig eingesehen werden. — Einen experimentellen Beweis von ihr giebt der schöne Versuch des Hrn. Baron v. Wrede, die prismatische Zerlegung des von einem Glimmerblatt reflectirten Lichts (Ann. Bd. XXXIII S. 366), wo man, wenn auch das Glimmerblatt ganz farbloses Licht zurückwirft, durch die zahllosen Streifen im Spectrum, die in diesem Lichte stattfindenden Interferenzen aus einander gelegt sieht. Bei Anstellung dieses Versuchs im Sonnenlichte giebt er zugleich, durch die gleichen Abstände der Streifen, einen experimentellen Beweis, daß die Wellenlänge sich durch das Spectrum hin ganz stetig verändert, und homogene Farben gar nicht existiren.

P.

$$acf \left\{ \sin \frac{2\pi}{\lambda} (vt-x) + e^2 \sin \frac{2\pi}{\lambda} (ct-x-V) + \dots \right\} \\ = acf. \frac{\sin \frac{2\pi}{\lambda} (vt-x) - e^2 \sin \frac{2\pi}{\lambda} (vt-x+V)}{1 - 2e^2 \cos \frac{2\pi}{\lambda} V + e^4}$$

Nach Umformung dieses Ausdrucks, wie den vorigen (I), findet man die Intensität des gebrochenen Lichts:

$$\frac{a^2 (1 - e^2)^2}{(1 - e^2)^2 + 4e^2 \sin^2 \frac{\pi V}{\lambda}} \dots \dots \dots (II)$$

Die verhältnißmäßigen Variationen dieses Ausdrucks sind viel kleiner, als die von (I), denn sein größter Werth ist a^2 , und sein kleinster $\frac{a^2 (1 - e^2)^2}{(1 + e^2)^2}$. Die absoluten Variationen sind jedoch immer genau dieselben, und in der That ist die Summe der beiden Ausdrücke immer gleich a^2 , d. h.

$$\frac{4a^2 e^2 \sin^2 \frac{\pi V}{\lambda}}{(1 - e^2)^2 + 4e^2 \sin^2 \frac{\pi V}{\lambda}} + \frac{a^2 (1 - e^2)^2}{(1 - e^2)^2 + 4e^2 \sin^2 \frac{\pi V}{\lambda}} = a^2,$$

oder die eine Intensität ist immer complementar zu der andern.

Diese Relation erspart uns die Nothwendigkeit, jeden besonderen Fall des Werthes von D zu untersuchen. Wenn für irgend einen Werth von D der Ausdruck (I) im Maximum ist für irgend eine Farbe, so ist der Ausdruck (II) im Minimum für dieselbe Farbe. Giebt z. B. für einen besonderen Werth von D der Ausdruck (I) das Roth im Maximum der Intensität, das Gelb schwächer, das Grün von mittlerer Intensität, das Blau schwächer, und vom Violett nichts (welche Mischung zusammen ein reiches Gelb geben würde), so würde der Ausdruck (II) geben: das Roth im Minimo der Intensität, das Gelb etwas stärker, das Grün von

mittlerer Intensität, das Blau stärker, und das Violett im Maximo der Intensität (und die Mischung des Ganzen wäre ein grünliches Blau, verdünnt durch viel Weiss). — Zu bemerken ist, daß beim durchgelassenen Licht die Farben niemals so lebhaft seyn können, als beim zurückgeworfenen Licht, weil keine der Farben jemals ganz verschwindet, da keine Werthe von D und λ den Ausdruck (II) Null machen können.

3) Zwei beinahe oder ganz rechtwinkliche Glasprismen (Fig. 12 Taf. I) werden mit ihren Hypotenusenflächen fast in Contact gebracht. Es falle Licht ein, in solcher Weise, daß der Winkel der inneren Incidenz an der Hypotenusenfläche beinahe gleich ist dem Winkel der totalen Reflexion. Ein Theil des Lichts wird durch das erste Prisma zurückgeworfen, ein Theil durch das zweite gebrochen. Es sollen nun die Ausdrücke für die Intensitäten gefunden werden.

Die Untersuchungen und die Resultate sind genau dieselben, wie bei den beiden vorhergehenden Aufgaben; allein dennoch erfordert dieser Fall aus folgendem Grunde eine besondere Betrachtung. Hier ist nämlich nicht die Schwierigkeit, welche bei jenen Fällen stattfand, den Einfallswinkel dem Winkel der totalen Reflexion beliebig nahe zu bringen, folglich auch keine Schwierigkeit den Winkel β (den Winkel der Brechung aus dem ersten Prisma in das zweite) dem Werthe 90° zu nähern, oder $\cos \beta$ so klein zu machen wie man will, folglich kann $D \cos \beta$ außerordentlich klein gemacht werden, ohne D sehr klein zu machen.

Wenn nun $D \cos \beta$ in den beiden vorhergehenden Aufgaben *mäßig* klein ist, z. B. 0,001 Zoll, so finden wir vielleicht vom Roth zum Violett gegen zwanzig verschiedene Farben von nahe gleicher Abstufung, von welchen jede vermöge des Unterschiedes in ihrem Werthe von λ :

$$\sin^2 \frac{2\pi}{\lambda} D \cos \beta = 1$$

machen würde, und zwischen diesen Farben würde der

Ausdruck alle seine Werthveränderungen erlangen. Das resultirende Licht würde man daher erhalten, wenn man Portionen von allen Farbennüancen nähme und sie in demselben Verhältniß wie im weissen Lichte mit einander mischte; es würde daher beinahe weifs seyn. Wenn aber $D \cos \beta$ *aufserordentlich* klein ist (z. B. kleiner als jeder Werth von λ oder nicht viele Male gröfser), so giebt es vielleicht nicht eine Farbe, oder nicht mehr als eine oder zwei, für welche

$$\sin^2 \frac{2\pi}{\lambda} D \cos \beta = 1,$$

und daher wird ein Ueberschufs von einigen Farben vorhanden und das Licht stark gefärbt seyn.

Es giebt auch noch einen anderen Grund. Durch eine kleine Veränderung des Einfallswinkels entsteht eine kleine Veränderung von γ , und da:

$$\frac{d\beta}{d\gamma} = \frac{\tan \beta}{\tan \gamma},$$

so bewirkt dies eine grofse Veränderung in β (da β nahe $= 90^\circ$). Die Veränderung von $D \cos \beta$ ist also ebenfalls stark. Fällt daher Wolkenlicht in verschiedenen Richtungen auf das System beider Prismen, oder läfst man die Summe des Lichts (durch eine Linse) in verschiedenen Richtungen auf dasselbe fallen, so wird beides, das reflectirte und durchgelassene Licht, Fransen auf einem Schirm bilden. Da die Lage und Breite dieser Fransen verschieden ist für jede verschiedene Farbe, so bildet die Mischung eine sehr glänzende Reihe farbiger Zonen, in welcher die Folge der verschiedenen Farben abweicht von der fast eines jeden anderen Interferenzphänomens. Eben so gut gewahrt man die Erscheinung, wenn man das System beider Prismen dicht vor das Auge bringt; wenn das Licht in verschiedenen Richtungen zum Auge gelangt, erblickt man die Fransen in grofser Vollkommenheit.

Hr. Airy geht nun zur Betrachtung der Newton's-

schen Ringe über. Die Behandlung dieses Problems weicht indess so wenig von den beiden ersten der vorhergehenden ab, daß eine Andeutung derselben vollkommen genügen wird. Die Intensität des zurückgeworfenen Lichts wird auch hiebei durch den Ausdruck (I), die des durchgelassenen Lichts durch den Ausdruck (II) gegeben. Nur ist hier:

$$V = C^2 \cdot \cos \beta \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right),$$

wo r und r' die Radien der beiden sich berührenden Linsenflächen, und C die Sehne des Bogens vom Berührungspunkt der Linsen bis zu dem in Betracht gezogenen Punkt. Bezeichnet man die Größe $\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} \right)$

kurz durch ϱ , so hat man folgende Hauptresultate:

1) das reflectirte Licht Null, wo

$$C^2 = 0, \quad \frac{\lambda \sec \beta}{\varrho}, = \frac{2 \lambda \sec \beta}{\varrho}, = \frac{3 \lambda \sec \beta}{\beta} \text{ u. s. w.}$$

2) das reflectirte ein Maximum, wo

$$C^2 = \frac{\lambda \sec \beta}{2\varrho}, = \frac{3 \lambda \sec \beta}{2\varrho}, = \frac{5 \lambda \sec \beta}{2\varrho} \text{ u. s. w.}$$

3) Die Durchmesser der Ringe variiren caeteris paribus, bei Verschiedenheit der Incidenz wie $\sqrt{\sec \beta}$, bei Verschiedenheit der Linsenflächen, wie $\frac{1}{\sqrt{\varrho}}$, bei Verschiedenheit der Farbe wie $\sqrt{\lambda}$.

4) Das durchgelassene Licht ist immer complementär zu dem zurückgeworfenen.

VII. *Beobachtungen der magnetischen Abweichung, Neigung und horizontalen Intensität zu Mailand im Jahre 1836, nebst Angabe eines neuen Inclinatoriums. Aus einem Schreiben des Hrn. Kreil, Adjuncten der Sternwarte zu Mailand an Alexander v. Humboldt.*

Mailand, 18. Juni 1837,

— Der Monat October wurde größtentheils dazu verwendet, Beobachtungen über alle drei Elemente, Declination, Inclination und horizontale Intensität im Freien anzustellen. Die Declination wurde folgendermaßen bestimmt:

Mittl. Zeit von Mailand.

19. März	1 ^h 35'	0"	Decl. = 18° 52' 43",6
18. Mai	0 12	0	18 55 35,0
21. Oct.	1 0	0	18 46 56,0
23. -	2 34	12	18 43 35,0
23. -	22 46	8	18 36 0,0

Die Inclinationsbestimmungen wurden mit einem Inclinatorium von Lenoir im botanischen Garten ausgeführt, und waren folgende:

23. Oct.	2 ^h	Inclin. = 63° 43",4
24. -	1	63 44,3
24. -	23	63 43,4
26. -	1	63 47,5

Mittel = 63 44",65.

Für die horizontale Intensität wurden folgende Zahlen gefunden:

mit dem Mailänder Apparate

11. October, im botanischen Garten $T=1,9774$

mit dem Göttinger Apparate

15. October, in einem geräumigen Hofe $T=2,1094$

16. - - - - - $T=1,9554$

17. - - - - - $T=1,9399$

21. - im botanischen Garten $T=1,9433$

22. - - - - - $T=2,0670$

23. - - - - - $T=2,1171$

24. - - - - - $T=2,0984$

25. - - - - - $T=1,9576$

Mittel $T=2,01839$.

Die Uebereinstimmungen der Zahlen für die absolute horizontale Intensität ist keinesweges so, wie man sie wünschen könnte; allein da die Beobachtungen in freier Luft ausgeführt wurden, wo die Nadel, wenn auch in ihrem Kasten verschlossen, doch den Luftströmungen und den in dieser Jahreszeit bei uns sehr bedeutenden Temperatur- und Feuchtigkeits-Änderungen bei Tag und Nacht ausgesetzt war, so hoffe ich, daß diese Abweichungen mehr als zufällige Beobachtungsfehler anzusehen sind, und daß das Mittel nicht sehr von der Wahrheit abweichen wird.

(Hr. Kreil theilt nun seine von fünf zu fünf Tagen, täglich sechs bis zehn Mal, das ganze Jahr hindurch gemachten Beobachtungen über die Variationen der Declination und horizontalen Intensität mit, und fährt dann folgendermaßen fort:)

Um zu entscheiden, in wiefern diese von der horizontalen Nadel angezeigten Intensitätsänderungen von einer *entsprechenden Variation* der Inclination herrühren möchten, wurde zu Anfang dieses Jahres eine größere Inclinationsnadel aufgestellt, der ich folgende Einrichtung geben ließ. Die Nadel ist ein Parallelepiped, Fig. 9 Taf. II, das in der Mitte einen anpassenden und fest eingeschaubten viereckigen Ring von Messing trägt

(eigentlich ein hohles Parallelepiped, in welches die Nadel bis auf etwa eine Linie Spielraum hineinpaßt); an diesem sind auf den beiden schmalen Seiten der Nadel die Spiegel unveränderlich befestigt, wovon in der Figur einer, $ABCD$, sichtbar ist. Die Ruhepunkte sind die Spitzen a, b, c, d , die auf ebenen Agatlagern aufsitzen, und in einer, dem Schwerpunkte des ganzen Systems möglichst nahe gebrachten geraden Linie liegen. Die Lagen sind, von vorne gesehen, so geordnet, wie Fig. 10 Taf. II zeigt. Ehe diese Nadel definitiv aufgestellt wurde, habe ich versucht die Lage der magnetischen Axe gegen die fixen Spiegelebenen zu bestimmen, und gefunden, 1) daß diese Bestimmung einer großen Schärfe fähig ist, 2) daß die Axe nach dem Umkehren der Pole eine andere Lage annimmt, und bei nochmaligem Umkehren nicht in ihre frühere zurückkehrt. Zu diesem Zwecke wurde an das Ende der Nadel ein dritter Spiegel angesetzt, wie dies bei den Gauß'schen Apparaten der Fall ist, und die Neigung desselben gegen die magnetische Axe auf die gewöhnliche Weise, nämlich durch Umlegen der horizontal schwingenden Nadel, gefunden. Hierauf wurde nebst der gegen Norden befindlichen Scale auch eine gegen Osten von der Nadel angebracht, und zwei Beobachter, der eine gegen Norden, der andere gegen Osten, beobachteten gleichzeitig die horizontalen Schwingungen der Nadel, um daraus die Richtungen des Spiegels gegen Norden (III) und jenes gegen Osten (I) zu erkennen; ich legte hierauf die Nadel um, und bestimmte so die Richtungen von (III) und (II); fielen diese Richtungen im ersten Falle z. B. gegen Norden auf den Theilstrich n der Scale, gegen Osten auf den Theilstrich e , so maß ich mit einem an die Stelle der Nadel gestellten Theodoliten den Winkel zwischen n und e , und da mir der Winkel zwischen (III) und der magnetischen Axe bekannt war, so ergab sich daraus der zwischen (I) oder (II) und eben dieser Axe.

Folgendes sind die Resultate, die ich aus wiederholten Experimenten erhalten habe:

	Lage der Pole	I.	II.	I. II.	N. I.	N. II.
Dec.						
19	<i>A. B</i>	89° 36' 35"	269° 17' 45"	1° 5' 40"	- 5' 50"	- 5' 40"
20	<i>A. C</i>	89 42 25	269 12 5	1 5 30	+11 32	+11 45
21	<i>A. B</i>	89 53 57	269 0 20	1 5 43	+ 6 0	+ 6 0
24	<i>A. C</i>	89 47 57	269 6 20	1 5 43		

Die zweite Colonne zeigt an, ob der Nordpol *A* auf dem Ende *B* oder *C* der Nadel war; die dritte und vierte Colonne geben den Winkel an, den die magnetische Axe mit den auf (I) und (II) senkrechten Geraden macht (eigentlich die Projection dieses Winkels auf eine Horizontalebene); sie sind von Norden gegen Osten gezählt. Die fünfte Colonne enthält den constanten Winkel zwischen beiden Spiegeln; die letzten beiden Columnen geben die Aenderung an, die in der Lage der magnetischen Axe gegen die Spiegel vorging, abgesondert aus (I) und (II) gefunden, und deren Uebereinstimmung, wie ich glaube, als Criterium der Genauigkeit angesehen werden kann. Da die Gleichung für die Inclination aufser dieser Lage der magnetischen Axe nur noch vier unbekannte Größen enthält, so ist vielleicht dieser Apparat geeignet, dieses Problem strenge zu lösen. Die schlechte Witterung verhinderte bis jetzt jeden Versuch damit im Freien.

Noch muß ich ein Resultat erwähnen, das aus unseren Beobachtungen hervorzugehen scheint, und welches, wenn es sich bestätigt, von Seite der Physiker sowohl als der Astronomen aller Aufmerksamkeit würdig ist. Es zeigt sich nämlich ein fast regelmäßiges Wachsen und Abnehmen der Schwingungsdauer, dessen Periode ein Monat ist. Im Winter und Frühling fielen

die kürzesten Schwingungsdauern mit dem Neumonde zusammen, im Sommer und Herbste fallen die längsten in die Zeit dieser Phase. Ein Blick auf die folgende Tafel, welche die Mittel aller, von 5 zu 5 Tagen beobachteten Schwingungsdauern enthält, und welchen auch die 5tägigen Mittel der Inclinationen zur besseren Einsicht der jährlichen Aenderung derselben beigelegt sind, wird das Gesagte bestätigen.

1 8 3 6.		Schwingungsdauer.	Declination.
Jan.	9 bis 13	22",09324	18° 43' 30",4
-	14 - 18	22,08241 (V)	43 34,0
-	19 - 23	22,08315	42 37,7
-	24 - 28	22,08570	42 41,0
-	29 - Febr. 2	22,08394	42 54,1
Febr.	3 - 7	22,08045	43 27,7
-	8 - 12	22,07999	44 31,4
-	13 - 17	22,07024 (V)	43 26,0
-	18 - 22	22,08904	45 20,7
-	23 - 27	22,09380	45 6,4
-	28 - März 3	22,08211	45 5,4
März	4 - 8	22,06690	44 55,1
-	9 - 13	22,06659	45 35,9
-	14 - 18	22,05180 (V)	45 57,1
-	19 - 23	22,05078	45 44,3
-	24 - 28	22,06493	47 2,9
-	29 - Apr. 2	22,05874	46 58,4
Apr.	3 - 7	22,06597	45 37,7
-	8 - 12	22,06152	44 37,2
-	13 - 17	22,05536 (V)	46 29,5
-	18 - 22	22,04626	46 20,9
-	23 - 27	22,06781	45 46,3
-	28 - Mai 2	22,08550	44 57,3
Mai	3 - 7	22,07942	44 55,9
-	8 - 12	22,07913	44 50,4
-	13 - 17	22,06638 (V)	45 0,5
-	18 - 22	22,06865	44 58,3
-	23 - 27	22,08216	45 22,4
-	28 - Juni 1	22,09033	46 6,5
Juni	2 - 6	22,05753	44 21,4
-	7 - 11	22,07032	45 4,2

1 8 3 6.				Schwingungsdauer.	Declination.
Juni	12	-	16	22,07501 (V)	18° 44' 22,8
-	17	-	21	22,07420	44 35,0
-	22	-	26	22,08850	41 17,9
-	27	-	Juli 1	22,09550	43 0,4
Juli	2	-	6	22,06131	43 7,6
-	7	-	11	22,08494	45 0,0
-	12	-	16	22,09161 (V)	43 12,6
-	17	-	21	22,11304	44 38,0
-	22	-	26	22,13548	43 5,0
-	27	-	31	22,11888	44 7,0
Aug.	1	-	5	22,11674	41 58,3
-	6	-	10	22,13186	42 1,5
-	11	-	15	22,14487 (V)	41 20,8
-	16	-	20	22,13411	31 27,0
-	21	-	25	22,10559	39 45,0
-	26	-	30	22,09113	39 33,5
-	31	-	Sept. 4	22,11226	39 3,6
Sept.	5	-	9	22,12661	41 7,4
-	10	-	14		40 14,1
-	15	-	19		39 39,1
-	20	-	24		37 10,5
-	25	-	29		37 15,4
-	30	-	Oct. 4		36 51,0
Oct.	5	-	9	22,20246	35 14,6
-	10	-	14	22,24154 (V)	35 46,6
-	15	-	19	22,23644	34 10,8
-	20	-	24	22,23621	34 41,0
-	25	-	29	22,24292	35 1,7
-	30	-	Nov. 3	22,27574	36 18,7
Nov.	4	-	8	22,23860	35 11,3
-	9	-	13	22,27264 (V)	34 25,7
-	14	-	18	22,25583	34 1,1
-	19	-	23	22,25799	34 4,1
-	24	-	28	22,24553	34 4,7
-	29	-	Dec. 3	22,23476	34 18,7
Dec.	4	-	8	22,24448	32 48,1
-	9	-	13	22,24938 (V)	33 50,8
-	14	-	18	22,27264	33 45,2
-	19	-	23	22,26023	33 36,1
-	24	-	28	22,26097	33 46,8

In Beziehung auf die meteorologischen Beobachtungen habe ich noch nicht Zeit gehabt eine Vergleichung zwischen ihnen und den magnetischen Erscheinungen anzustellen; nur eine Thatsache hat mich lebhaft überrascht: auf dem Theil des Gebäudes, in welchem sich der Beobachtungssaal mit dem Apparate befindet, steht ein Blitzableiter, dessen Leitungsdraht längs der Mauer außerhalb dem Fenster des Saales, in einer Entfernung von etwa 7 Meter von der Nadel, in die Erde läuft. Ich ermangelte nicht fortgesetzte Beobachtungen anzustellen, so oft sich ein Gewitter nahte, und es fügte sich, daß zwei, von ungewöhnlicher Heftigkeit ganz nahe an unserem Zenith vorüberzogen; aber ich konnte nie auch nur die kleinste Beunruhigung der Nadel durch sie wahrnehmen; sie setzte ihre kleinen Schwingungen mit derselben Regelmäßigkeit fort, wie bei heiterem Himmel.

Das Nordlicht des 18. Octobers offenbarte einen größeren Einfluß auf die Schwingungsdauern, als auf die Inclination. Im Augenblicke des Phänomens beobachtete man die Dauer $= 22^{\circ} 40' 80''$, und das Mittel aus den andern 11 Bestimmungen dieses Tages war $22^{\circ} 34' 139''$, viel größer als die aller übrigen Tage desselben Monates. Die Declination wurde beobachtet um $7^{\circ} 30' = 18^{\circ} 31' 37''$, 3 und um $11^{\circ} = 18^{\circ} 26' 31''$, 6. Diese letzte ist die kleinste des ganzen Monates. Die größte magnetische Störung, die ich im ganzen Jahre beobachtete, war am 22. und 23. April. Am letzten Tage zwischen 8 und 9 Uhr Morgens entfernte sich die Nadel plötzlich um $39'$ vom geographischen Meridian, und die Dauer wuchs um fast $0^{\circ} 2'$. Ich las neulich in No. 182 der Zeitschrift *l'Institut*, daß man zu dieser Zeit in 44° westl. Länge von Paris und $46^{\circ} 25'$ nördl. Breite ein Nordlicht beobachtet hatte. Auch das Erdbeben, das man hier am 20. Juli Mittags verspürte, wirkte auf die Lage der Nadel ein. An diesem Tage wurde die größte Declination $= 18^{\circ} 48' 25''$ um 7 Uhr Morgens, also zur Zeit des Mi-

nimums beobachtet, während die um 1 Uhr Nachmittags nur $= 18^{\circ} 46' 13",5$ war. In den Schwingungsdauern konnten wir keinen Unterschied wahrnehmen.

VIII. *Gleichzeitige Beobachtungen der magnetischen Abweichung, Neigung und Intensität; von Hrn. Kreil, Adjuncten der Sternwarte zu Mailand. Aus einem Briefe an Alexander v. Humboldt.*

Mailand, am 9. Juli 1837.

— Ich nehme mir die Freiheit Ihnen wieder einige Resultate unserer magnetischen Beobachtungen vorzulegen. Das Verfahren hiebei und die Beobachtungszeiten sind dieselben wie im vorigen Jahre, wie Sie aus dem in den astron. Nachr. No. 328 u. f. eingerückten Briefe ersehen haben werden, aber ich glaube, daß diese Resultate größeres Vertrauen verdienen, theils wegen der besseren Eintübung und genaueren Einsicht dessen, was bei den Beobachtungen Noth thut, theils wegen der sichereren Aufstellung des Apparates. Sie haben die Ergebnisse des vorigen Jahres theils bestätigt, theils zeigen sich erhebliche Verschiedenheiten, die aber, wie ich glaube, den Beobachtungen allein nicht zur Last gelegt werden können, da wenigstens für die Declination schon früher bekannt war, daß ihre Aenderungen nicht gleichmäÙig ein Jahr wie das andere vor sich gehen. In diesem Jahre hat sich darin noch keine regelmäÙige Verminderung, sondern ein wechselndes Ab- und Zunehmen gezeigt. Die Schwingungsdauern, die im vorigen Jahre vom Januar bis April abnahmen, thaten dieß heuer auch noch in den beiden letzten Monaten Mai und Juni, vielleicht in Folge der zu dieser Zeit und noch jetzt in
fort-

fortwährendem Abnehmen begriffenen Inclination. Ich muß jedoch hierbei bemerken, daß am ersten März, bei Gelegenheit der Versendung eines unserer Apparate nach Paris, die Nadel des Variationsapparates herausgenommen, an einem Faden aufgehängt und in einen neuen Kasten eingeschlossen wurde. Obschon ich die nöthige Vorsicht anwandte, daß sie mit keinen Eisenmassen in Berührung kam, und keinem merklichen Temperaturwechsel ausgesetzt wurde, so zeigte sich doch nach dieser Aenderung eine *Vergrößerung der Schwingungsdauer* von nahe einem *Zehntel* einer Zeitsecunde, wesswegen mit diesem Monate eine neue Reihe von Beobachtungen beginnt.

Die neue Inclinationsnadel hat, wie ich hoffe, das ihr vorgelegte Problem gelöst und entschieden, daß die Aenderungen der horizontalen Intensität nicht gänzlich von denen der *Inclination* ¹⁾ herrühren können; denn wenn auch die täglichen (an diesem Apparate sehr kleinen, aber sehr regelmäßigen) Aenderungen denen der Schwingungsdauern, die an der Declinationsnadel beobachtet werden, völlig parallel laufen, so zeigen sich doch von einem Monate zum andern, ja oft schon in wenigen Tagen *Variationen in der Inclination*, welche mit denen der Schwingungsdauern nicht in Uebereinstimmung zu bringen sind. Die folgenden Tafeln werden dies genauer darthun.

- 1) Vergl. ältere Beobachtungen über die stündlichen Veränderungen der Inclination von Arago in einem Briefe an Al. v. Humboldt, Poggend. Ann. Bd. XV S. 329.

Monatliche Mittel der Schwingungsdauern.

	20 ^h 0'	21 ^h 15'	22 ^h 30'	23 ^h 45'	1 ^h 0'	2 ^h 45'	4 ^h 30'	6 ^h 0'	7 ^h 30'	9 ^h 15'	11 ^h 0'	Nacht.	Mittel.
Jan. 22	27520	29059	28831	28913	28085	27624	27074	27148	27037	27526	27419	27312	22" 277959
Febr. 22	27183	27261	27020	26928	26657	26068	26385	26662	26645	26771	26877	26702	22" 267634
März 22	37210	37880	36765	35857	35384	34924	34724	34329	34846	34503	34603	35364	22" 355328
Apr. 22	33452	34681	34821	33539	33365	32422	32184	32183	32093	32250	32620	33140	22" 330625
Mai 22	33792	33553	33384	32482	32371	31589	31109	30770	30929	32338	32289	33159	22" 323138
Juni 22	32506	32881	32152	31272	30704	29388	28786	29082	28805	30302	30632	31101	22" 306344

Monatliche Mittel

der Declination = 18°.

1837.	20 ^h 0'	22 ^h 30'	1 ^h 0'	4 ^h 30'	7 ^h 30'	11 ^h 0'	Mittel.
Januar	30' 42",8	33' 46",7	39' 59",0	36' 10",2	33' 41",1	31' 22",1	31' 16",8
Februar	28 21,2	31 13,5	36 30,1	33 20,0	31 48,3	29 8,3	31 43,6
März	26 44,4	33 10,4	39 52,2	34 0,1	31 44,6	29 15,5	32 27,9
April	23 12,9	29 40,5	40 39,7	35 7,8	30 37,7	29 8,7	31 21,4
Mai	25 20,5	30 1,2	39 48,3	36 2,7	31 4,4	30 31,9	32 8,2
Juni	27 15,7	34 33,3	42 34,7	38 42,0	33 40,0	32 48,3	34 55,7

der Inclination ¹⁾ = 63°.

Januar	46' 43",5	46' 47",6	46' 43",6	46' 43",7	46' 42",7	46' 43",9	46' 44",2
Februar	47 46,6	47 49,3	47 48,8	47 48,5	47 47,6	47 49,6	47 48,1
März	47 25,8	47 26,8	47 24,8	47 21,6	47 22,7	47 22,1	47 24,0
April	47 26,4	47 28,8	47 25,8	47 25,1	47 25,0	47 25,6	47 26,1
Mai	46 34,2	46 32,4	46 31,4	46 30,1	46 29,1	46 30,1	46 31,3
Juni	45 39,4	45 39,3	45 36,2	45 32,2	45 28,2	45 29,1	45 34,1

1) Mit einem Inclinatorium von Le Noir fand Hr. Kreil (Schumacher's astron. Nachr. 1837, No. 328) Ende October 1836 zu 63° 41' 65", v. Humboldt fand sie im J. 1806 (*Relat. hist. T. III p. 625*) zu 63° 40', also jährliche Verminderung 3',87, der von Berlin und Paris sehr gleich.

Fünftägige Mittel.

1837.		☾	Dauer.	Declination.	Inclination.
1836	1837				
29 Dec.	bis 2 Jan.		22",28150	18° 34' 22",5	63° 46' 44",8
Jan.	3 - 7	☾	26479	34 20,2	46 24,6
-	8 - 12		27513	34 50,5	46 28,0
-	13 - 17		29562	35 7,6	46 27,7
-	18 - 22		27215	34 52,8	46 38,9
-	23 - 27		28360	33 18,9	47 10,5
-	28 - 1 Febr.		26929	32 23,5	47 24,8
Febr.	2 - 6	☾	26669	31 33,5	47 32,6
-	7 - 11		27280	31 50,1	47 23,0
-	12 - 16		27851	32 25,4	47 39,1
-	17 - 21		28215	31 18,5	48 6,7
-	22 - 26		25373	31 35,2	48 18,0
-	27 - 28		25916	31 35,3	48 5,3
März	1 - 5	☾	36755	32 52,9	47 59,1
-	6 - 10		35213	32 23,8	47 29,7
-	11 - 15		34253	32 54,5	47 14,3
-	16 - 20		33258	32 5,4	47 39,8
-	21 - 25		39285	33 0,6	47 31,7
-	26 - 30		36476	31 27,0	46 49,0
-	31 - 4 Apr.	☾	32603	31 51,8	46 56,3
Apr.	5 - 9		34269	31 9,5	47 27,0
-	10 - 14		33858	31 4,4	47 16,2
-	15 - 19		33386	31 10,9	47 15,9
-	20 - 24		33779	32 4,4	47 36,7
-	25 - 29	☾	32181	31 1,9	47 48,8
-	30 - 4 Mai		31775	31 25,9	48 3,1
Mai	5 - 9		33875	33 2,2	47 34,5
-	10 - 14		33390	32 55,1	46 22,7
-	15 - 19		32389	32 17,8	45 50,3
-	20 - 24		34209	31 39,9	45 49,9
-	25 - 29		31673	31 50,9	45 50,6
-	30 - 3 Juni	☾	31067	35 8,1	46 32,2
Juni	4 - 8		31749	36 53,5	46 16,4
-	9 - 13		30163	35 59,3	45 58,5
-	14 - 18		38654	34 1,4	46 0,7
-	19 - 23		21734	33 33,2	45 2,0
-	24 - 28		32455	34 4,2	44 26,1

Die Inclinationen der beiden ersten Monate sind etwas verschieden von denen, die ich in den *Bibliothèque universelle* (Aprilheft 1837) bekannt gemacht habe, weil damals manche Beobachtung ausgelassen wurde, und ich die Mittel der wirklich gemachten als die monatlichen Resultate annahm. Später überzeugte ich mich, daß ich der Wahrheit näher käme, wenn ich die ausgelassenen Beobachtungen aus den nächstgelegenen interpolirte und aus allen die Mittel nähme; so sind die obigen Zahlen entstanden. Jetzt ist natürlich dafür gesorgt, daß so wenig als möglich Beobachtungen ausgelassen werden. Da ich bei dieser bis jetzt zu den Variationsbeobachtungen benutzten Nadel, welche die Form eines Parallelepipedums hat, nach jedem Umkehren der Pole eine veränderte Lage der magnetischen Axe wahrnahm, ein Umstand, der die absoluten Beobachtungen erschwert, so liefs ich eine andere von rhomboïdaler Form anfertigen, in der Hoffnung, daß dann die Axe immer durch die Spitzen gehen, also eine constante Lage haben würde. Die Erfahrung hat zwar dies nicht bestätigt, doch kehrt sie nach der zweiten Umkehrung der Pole nahe in die Lage zurück, die sie vor der ersten hatte. Ich bin eben damit beschäftigt, diesen neuen Apparat zu *absoluten Inclinations*-Bestimmungen zu verwenden. Wenn ich über die Klippe der Reibung, die bei dem grofsen Gewichte der Nadel eine bedeutende und nicht erfreuliche Rolle spielt, glücklich hinüber komme, so, hoffe ich, wird alles gut gehen.

Die letzte Tafel bestätigt die schon im vorigen Jahre bemerkte Periode der Schwingungsdauern, die mit jenen der Mondesphasen, so wie mit der Rotation der Sonne zusammenfällt. Nur der März machte in diesem wie im vorigen Jahre eine Ausnahme. Im Juni zeigte sich wohl auch ein *Minimum* zur Zeit des Neumondes, aber ein noch stärkeres trat vor dem Vollmonde ein. Dieses letzte hat jedoch seinen Grund in einem andern Um-

stande, welcher auch noch näher zu erörtern ist. Ich pflege nämlich an den Schwingungsdauern die, wegen des Wechsels der äußeren Lufttemperatur nöthige Correction auf die Art anzubringen, wie ich in dem erwähnten Briefe (Astr. Nachr. No. 328) angezeigt habe, nur kommt in diesem Jahre noch eine andere kleine Correction hinzu, welche von der Verschiedenheit zwischen der äußeren und der am Apparate herrschenden Temperatur abhängig ist, und die ich im vorigen Winter durch ein Experiment zu bestimmen versucht habe. Es zeigt sich hierbei, daßs, wenn die äußere Temperatur sich schnell ändert, die Schwingungsdauer mit ihrer entsprechenden Aenderung nicht alsogleich, sondern erst nach einigen Tagen nachfolgt, und daßs daher die in der Zwischenzeit angebrachte Correction nicht der Wahrheit gemäß ist. So hatte im Monat Juni eine plötzliche Erhöhung der mittleren Temperatur von etwa 3° vom 12ten bis 18ten statt, während die entsprechende Vergrößerung der Schwingungsdauer erst am 17ten eintrat, daher die in diesem Falle subtractive Correction zu groß, also die Schwingungsdauer zu klein ausfiel. Auch wurde die zur Zeit des Neumondes statthabende Dauer durch eine am Tage dieser Phase eingetretene magnetische Störung, deren Wirkung sich immer über zwei oder drei Tage erstreckt, merklich alterirt.

Diese Störungen sind ein Gegenstand, der mich gegenwärtig sehr interessirt, und sie lassen sich in unseren Apparaten mit der erwünschten Schärfe bestimmen, wie Sie sich vielleicht schon aus dem oben erwähnten kleinen Aufsätze in der *Bibl. univ.* überzeugt haben werden. Es wäre nur zu wünschen, daßs bald mehr Beobachtungen in entfernten Punkten über diese Erscheinungen angestellt werden möchten, und daßs vorzüglich im hohen Norden, wo die hierauf so gewaltig einfließenden Nordlichter häufig sichtbar sind, sich ein Beobachter fände, der das Eintreten derselben und die sie begleitenden Um-

stände genau und regelmässig bemerkt und mittheilt. In dieser Beziehung wage ich es, Ihnen die Bitte vorzulegen, sich zur Förderung dieser Beobachtungen verwenden zu wollen, da bei den Beziehungen, in denen Sie wahrscheinlich mit Rußland stehen, und bei der Macht Ihrer Stimme es hoffentlich nicht schwer seyn wird, in jenem Lande, wo von jeher so viel für diesen Zweig gethan wurde, und auch jetzt noch mehr als in irgend einem anderen geschieht, Personen aufzufinden, die sich diesem Geschäfte unterzügen. Bei der Genauigkeit, mit welcher sich jede Anomalie am Magnetometer offenbart, läßt es sich erwarten, daß auch die quantitativen Verhältnisse dieses Einflusses können aufgefunden werden.

Eine der stärksten Störungen in diesem Jahre eignete sich vor einigen Tagen (am 2. d. M.), und ich nehme mir die Freiheit, die während derselben gemachten Beobachtungen mitzutheilen, da zu hoffen steht, daß dergleichen auch an anderen Orten, besonders in Deutschland, wo diese vortrefflichen Instrumente schon mehr verbreitet sind, angestellt wurden, und daß daher über die Frage, in wiefern auch bei starken Störungen die Uebereinstimmung der gleichzeitigen Erscheinungen an entfernten Orten fortbesteht oder aufhört, neuerdings etwas ausgesprochen werden könne; wenigstens hat mir Gauss in seinem letzten Briefe geschrieben, daß in Göttingen, wenn sich starke Inclinationsänderungen zeigen, stets in Intervallen von 2' 30" während der Dauer dieser Aenderungen beobachtet wird.

1837.	Dauer.	Declination.	Inclination.	Barometer.
Juni 29	22",47100	18° 32' 28",7	63° 44' 8",9	27 8",84
- 30	48306	33 39,9	44 11,1	27 8,59
Juli 1	47005	33 11,2	44 1,4	27 8,43
- 2	50602	36 5,0	44 11,0	27 8,69
- 3	51127	32 49,0	44 0,8	27 8,21
- 4	49282	33 8,7	43 52,6	27 7,72
- 5	49248	32 49,9	43 53,7	27 6,76
- 6	48758	34 6,3	43 45,2	27 8,33

1837.	Thermom.	Hygrom.	Wind.	Atmosphäre.
Juni 29	+19°,85	87°,56	O—S	Heiter
- 30	20,26	84,91	W	Heiter
Juli 1	19,91	89,54	O	Heiter, Wolken, Regen
- 2	17,84	88,13	O	Heiter, Wolken, Regen
- 3	18,90	81,43	O	Heiter, Wolken, Regen
- 4	19,25	81,90	S—O	Heiter
- 5	19,87	82,00	S—O	Heiter, Wolken, Regen
- 6	16,27	79,25	O	Regen, Heiter, Wolken

Gewitter waren am 1. um 9^h Ab., am 3. um 8^h 30' Ab. und um Mitternacht zwischen dem 5. und 6. Juli. Die hier gegebenen, so wie die folgenden Schwingungsdauern sind nicht auf die Temperatur 0° reducirt. Das Barometer ist in Pariser Zollen und Linien ausgedrückt und auf +10° R. reducirt; das Thermometer ist Réaumur, das Hygrometer ein Haarhygrometer.

Beobachtungen während der Störung des 2. Juli 1837.

Mittl. Mail. Zeit.	Dauer.	Zeit.	Declination.
19 ^h 57'	22",5428	19 ^h 42' 0"	18° 27' 44",3
22 27	3421	19 57 4	29 6,1
0 16	5665	22 27 4	36 19,0
0 44	6393	37 4	40 49,4
1 12	6100	41 41	40 16,0
1 36	5556	44 11	42 17,8
2 0	5809	46 41	41 44,3
2 38	5104	50 41	43 38,9

Mittel. Mail. Zeit.	Dauer.	Zeit.	Declination.
3 ^b 15'	22 ^h 5277	22 ^b 53' 11"	18° 43' 58",9
3 53	5095	55 41	44 53 ,5
4 27	5010	58 11	44 24 ,0
5 57	4884	23 ^b 0 41	46 20 ,7
7 27	4722	3 11	46 25 ,7
9 12	4921	5 41	45 5 ,5
10 57	4986	8 11	44 30 ,2
Nacht	5098	10 41	45 12 ,4

Zeit.	Declination.	Zeit.	Declination.
23 ^b 13' 11"	18° 47' 20",8	0 ^b 26' 41"	18° 49' 15",8
15 41	45 48 ,3	29 11	49 1 ,7
18 11	47 4 ,0	31 41	50 7 ,2
20 41	47 43 ,3	34 11	50 44 ,2
23 11	46 59 ,4	36 41	50 46 ,8
25 41	48 0 ,1	39 11	51 18 ,7
28 11	48 15 ,4	41 41	52 27 ,6
30 41	49 8 ,9	44 11	52 36 ,4
33 11	49 33 ,0	46 41	52 8 ,5
35 41	49 38 ,3	49 11	53 2 ,5
38 11	47 22 ,7	51 41	52 55 ,0
40 41	45 27 ,7	54 11	53 27 ,8
43 11	47 19 ,2	56 41	53 40 ,4
45 41	48 41 ,1	59 11	52 49 ,9
48 11	50 53 ,0	1 ^b 1 41	51 43 ,2
50 41	50 10 ,4	4 11	51 35 ,0
53 11	50 54 ,8	6 41	49 54 ,7
55 41	49 27 ,7	9 11	49 33 ,2
58 11	51 15 ,5	11 41	48 53 ,6
0 ^b 1 41	54 38 ,3	14 11	47 32 ,6
4 11	56 29 ,2	16 41	47 14 ,7
6 41	53 38 ,6	19 11	47 47 ,6
9 11	50 50 ,5	21 41	48 17 ,6
11 41	49 34 ,6	24 11	48 26 ,9
14 11	50 54 ,1	26 41	48 19 ,5
16 41	51 47 ,5	29 11	48 2 ,3
19 11	51 40 ,8	31 41	47 44 ,1
21 41	49 45 ,0	34 11	48 26 ,9
24 11	50 13 ,4	36 41	48 21 ,5

Zeit.	Declination.	Zeit.	Declination.
1 ^h 39' 11"	18° 48' 2",3	2 ^h 11' 41"	18° 47' 48",2
41 41	47 44 ,1	16 41	47 52 ,1
44 11	47 59 ,6	19 11	47 54 ,0
46 41	47 41 ,5	3 ^h 9 41	45 34 ,4
49 11	47 26 ,1	9 11	45 10 ,8
51 41	47 2 ,7	11 41	44 42 ,7
54 11	47 52 ,5	14 11	44 20 ,3
		16 41	43 38 ,8
56 41	46 17 ,7	19 11	43 55 ,4
59 11	46 59 ,8		
2 ^h 4 11	47 44 ,7	4 ^h 27 4	37 33 ,2
6 41	47 24 ,9	7 ^h 27 4	34 41 ,5
9 11	47 48 ,9	10 ^h 57 4	24 49 ,8

Zeit	Inclination.
20 ^h 0'	63° 44' 27",6
22 30	44 13 ,2
1 0	44 17 ,4
3 0	44 13 ,6
4 40	44 6 ,7
7 20	44 3 ,1
10 40	43 58 ,0

IX. *Uebersicht der im Jahre 1836 zu Braunschweig in Ostpreussen angestellten meteorologischen Beobachtungen; von L. Feldt.*

Das Instrument, mit welchem die hier folgenden Beobachtungen angestellt sind, ist ein gut ausgekochtes Heberbarometer. Der mittlere Quecksilberspiegel im kürzeren Scheukel dieses Barometers liegt 3,2 Par. Fufs über dem Fußboden des Beobachtungszimmers, oder 70 Par. Fufs über der Fläche der Ostsee. Die Barometerhöhen sind nach den Tafeln des Hrn. Geheimen Raths Bessel

auf die Temperatur des schmelzenden Eises reducirt. Das Thermometer der freien Lufttemperatur hängt $27\frac{1}{2}$ Par. Fufs über der Erde, und ist an der Nordseite des Wohnhauses angebracht. Die Beobachtungsstunden waren: 8 Uhr Morgens, 12 Uhr Mittags und 10 Uhr Abends.

I. Mittlerer Stand des Barometers für jeden Monat des Jahres 1836.

Jahr 1836	8 Uhr Morgens.	12 Uhr Mittags.	10 Uhr Abends.	Mittel.
	P. L.	P. L.	P. L.	P. L.
Januar	336",51	336",22	336",39	336",373
Februar	334",95	334",81	335",05	335",933
März	334",36	334",26	334",02	334",213
April	336",02	335",96	336",15	336",013
Mai	337",52	337",56	337",62	337",566
Juni	336",37	336",36	336",34	336",356
Juli	335",97	336",00	336",16	336",043
August	336",25	336",30	336",43	336",326
September	336",02	336",09	336",11	336",073
October	336",23	336",11	336",27	336",203
November	335",57	335",51	335",61	335",573
December	334",13	334",23	334",45	334",270
Mittel	335",825	335",786	335",883	335",831.

Die mittlere Barometerhöhe des Jahres 1836 ist um 0",993 niedriger als das Mittel aus den Mittagsbeobachtungen der Jahre 1826 bis 1830.

II. Maximum und Minimum der Barometerhöhen für jeden Monat des Jahres 1836.

Die nachstehende Zusammenstellung enthält die zu den angeführten Beobachtungsstunden wahrgenommenen Maxima und Minima, und die daraus sich ergebenden Media und Differenzen. Hinzugefügt ist noch die jedesmalige Windrichtung und der grösste Unterschied zweier an demselben Tage angestellten Beobachtungen.

Jahr. 1836.	Tag.	Maximum.	Wind.	Tag.	Minimum.	Wind.	Differenz.	Medium.	Größter Unter- schied während eines Tages.
Januar	9.	341 ^m ,25	SSO. 1.	30.	325 ^m ,98	SW. 4.	18 ^m ,27	335 ^m ,115	10 ^m ,07
Februar	19.	340,42	N. 1.	11.	326,48	NNW. 4.	13,94	333,450	4,62
März	19.	340,96	NW. 3.	15.	327,88	SW. 4.	13,08	334,420	4,46
April	16.	339,68	NO. 1.	1.	328,92	WSW. 2.	10,76	334,300	3,14
Mai	28.	341,21	N. 2.	21.	334,55	W. 2.	6,66	337,880	2,51
Juni	28.	339,78	W. 2.	19.	331,59	WSW. 1.	8,19	335,685	2,20
Juli	28.	338,91	SW. 1.	21.	330,31	SW. 2.	8,57	334,625	4,03
August	31.	338,95	NW. 0.	19.	332,93	W. 1.	6,02	335,940	2,23
September	14.	340,26	O. 1.	10.	329,31	W. 4.	10,95	334,785	5,92
October	18.	342,45	NW. 1.	30.	327,70	N. 1.	14,75	335,075	4,79
November	10.	340,99	SW. 1.	6.	326,41	W. 4.	14,58	333,700	5,05
December	29.	340,22	O. 2.	9.	325,48	SW. 2.	14,74	332,850	4,69
Jahr	9.	341 ^m ,25	SSO. 1.	9.	325 ^m ,48	SW. 2.	18 ^m ,77	334 ^m ,819	Max. 10,07

III. Mittlerer Barometerstand bei den verschiedenen Winden, aus 913 Beobachtungen des ganzen Jahres berechnet.

/ Bei den Beobachtungen wurden eigentlich 16 Winde unterschieden, ich habe jedoch bei der Ausmittlung der hier folgenden Resultate nur die 8 Winde berücksichtigt und die Zwischenwinde übergangen.

1836.	Mittlere Barometerhöhe.	Abweichungen von dem allgemeinen Mittelstande.
N.	337 ^m ,28	+1 ^m ,45
NO.	337 ,47	+1 ,64
O.	337 ,30	+1 ,47
SO.	335 ,45	—0 ,38
S.	335 ,13	—0 ,70
SW.	335 ,09	—0 ,74
W.	335 ,28	—0 ,55
NW.	336 ,10	+0 ,47

IV. Mittel der thermometrischen Beobachtungen für jeden Monat des Jahres 1836.

Jahr 1 8 3 6.	8 Uhr. Morgens.	12 Uhr Mittags.	10 Uhr Abends.	Mittel.
Januar	27°,87 F.	31°,17 F.	29°,09 F.	29°,38 F.
Februar	32 ,03	34 ,84	31 ,76	32 ,88
März	42 ,91	47 ,17	41 ,73	43 ,94
April	46 ,33	51 ,47	43 ,41	47 ,07
Mai	49 ,25	53 ,23	44 ,58	49 ,02
Juni	61 ,58	67 ,23	55 ,61	61 ,48
Juli	61 ,22	64 ,52	55 ,98	60 ,57
August	61 ,49	65 ,36	55 ,01	60 ,62
September	54 ,15	58 ,48	53 ,50	55 ,38
October	51 ,13	56 ,00	49 ,41	52 ,18
November	31 ,05	53 ,97	31 ,74	32 ,25
December	31 ,85	33 ,50	31 ,63	32 ,32
Mittel	45°,91 F.	49°,75 F.	34°,62 F.	46°,42 F.

Das diesjährige allgemeine Mittel ist etwas höher als das Mittel aus den früheren Jahren.

V. Maximum und Minimum der Temperatur für jeden Monat des Jahres 1836, aus drei Mal täglich angestellten Beobachtungen.

Jahr. 1836.	Tag.	Maximum	Wind.	Tag.	Minimum.	Wind.	Differenz.	Medium.	Größter Unterschied während eines Tages.
Januar	24.	43° 2 F.	WSW. 4.	1.	0° 3 F.	O.	1. 42° 9 F.	21° 75 F.	15° 9 F.
Februar	28.	43, 0	SSO. 2.	19.	13, 5	N.	2. 29, 5	28, 25	13, 7
März	22.	65, 3	SSW. 1.	5.	34, 0	W.	1. 31, 3	49, 65	15, 1
April	22.	65, 8	SO. 1.	17.	37, 8	N.	1. 28, 0	51, 80	15, 6
Mai	3.	72, 2	SO. 2.	9.	31, 5	N.	2. 40, 7	51, 85	24, 8
Juni	24.	84, 5	SW. 2.	1.	45, 0	NNW.	2. 39, 5	64, 75	21, 3
Juli	30.	84, 6	S. 1.	2.	51, 3	N.	2. 33, 3	67, 95	20, 3
August	15.	75, 8	S. 0.	24.	45, 5	N.	2. 30, 3	60, 65	20, 2
September	5.	79, 5	S. 1.	21.	38, 5	WSW.	2. 41, 0	59, 00	16, 5
October	7.	70, 0	SO. 1.	29.	33, 9	SW.	4. 36, 1	51, 95	13, 8
November	29.	49, 2	SW. 3.	26.	11, 0	O.	1. 38, 2	30, 10	12, 0
December	8.	46, 2	SW. 1.	29.	9, 0	O.	2. 37, 2	18, 60	7, 2
Jahr	30. Juli	84° 6 F.	S.	1. Jan.	0° 3 F.	O.	1. 81° 3 F.	16° 36 F.	Max. 24° 8 F.

Das Steigen und Fallen der Mittel aus den Extremen ist das ganze Jahr hindurch ununterbrochen, während das Fallen der jährlichen Mittel, nach der vorhergehenden Tafel, in den Monaten August und December unterbrochen wird. Das Mittel aus den Extremen weicht von dem Jahresmittel nur $0^{\circ},06$ F. ab.

VI. Verhältniszahlen für die Winde und das Azimuth der mittleren Windrichtung im Jahre 1836.

Die Windrichtung wurde täglich drei Mal beobachtet. Sieht man die Zahl sämmtlicher Winde als Einheit an, und die einzelnen Winde als aliquote Theile, so geben die Beobachtungen folgende Verhältniszahlen:

N.	0,084
NO.	0,014
O.	0,063
SO.	0,083
S.	0,165
SW.	0,229
W.	0,228
NW.	0,133

und hieraus erhält man, nach Lambert's Verfahren, wenn man das Azimuth der mittleren Windrichtung von N. durch O. S. etc. zählt

Azimuth.	Stärke.	Verhältnifs der nördlichen Winde zu den südlichen.	Verhältnifs der östlich. Winde zu den westlich.
$180^{\circ} + 60^{\circ} 42'$	0,404	1 : 2,06	1 : 3,69

Die herrschende Windesrichtung war also S. $60^{\circ} 42'$ W.

VII. Ausgezeichnet hohe und tiefe Barometerstände im Jahre 1836.

Zu ausgezeichnet hohen Barometerständen rechne ich alle diejenigen Stände, bei welchen sich das Barometer bedeutend über 342 Par. Lin. erhebt; zu ausgezeichnet

tiefen aber diejenigen, bei welchen das Barometer stark unter 330 Par. Lin. sinkt. Um nun den Gränzen des jedesmaligen sehr hohen oder tiefen Barometerstandes so nahe als möglich zu kommen, und den Gang des Barometers vorzüglich vor und nach dem Eintritt des Maximums oder Minimums etwas näher anzugeben, so zeichne ich auch noch an denjenigen Tagen, an welchen starke Barometer - Variationen vorkommen, die Beobachtungen größtentheils stündlich auf.

In Bezug auf diese letzteren Aufzeichnungen bemerke ich, daß das Jahr 1836 keinen ganz ausgezeichnet hohen Barometerstand hatte; denn nur ein einziges Mal erhob sich das Barometer um etwas mehr als 2 Par. Lin. über 312". Dagegen sank das Barometer im Laufe des vorigen Jahres zu 8 verschiedenen Malen nicht unbedeutend unter 330"; der tiefste Barometerstand vom ganzen Jahre ist der Stand am 30. Januar um 6 Uhr Nachmittags, und zwar 325",36, d. h. 11",46 unter dem Mittel.

Gang des Barometers in der Nähe des Minimums am 30. Januar.

Tag und Stunde 1837.	Barome- stand bei 0° R.	Temp. der Luft.	Witterung.
29 Januar		Fahr.	
9 ^h Morg.	330",34	31°,2	S. Sturm, Regen
12 ^h Mittags	328 ,71	34 ,0	SW. stürm., Schnee u. Thauwetter
30 Januar			
8 ^h Morg.	328 ,20	31 ,9	SSW. windig, bedeckt
3 Nachm.	326 ,15	34 ,0	SW. Sturm, bedeckt
6 -	325 ,36	34 ,1	SW. Sturm, gl. Decke
9 -	325 ,67	35 ,0	SW. Sturm, bedeckt
10 -	325 ,98	35 ,2	SW. der Sturm sehr heft., bedeckt
11 -	326 ,08	34 ,8	SW. nachlassend, trübe
31. Januar			
11 ^h Vorm.	329 ,52	34 ,0	SW. windig -
1 Nachm.	330 ,39	35 ,4	SW. schwach -
10 Ab.	332 ,33	32 ,2	still, trübe.

In den westlichen Gegenden war dieser tiefe Stand weit bedeutender als hier an der Ostsee. Zu Berlin trat das Minimum schon um 11^h 35' Vormittags ein, und betrug 14^m,93 unter dem Mittel (diese Annalen, Bd. XXXVII S. 240).

Im Laufe des Jahres 1836 wurden in Braunsberg 69 heitere, vollkommen schöne und völlig klare Tage beobachtet. Vermischte, d. h. theils schöne, theils bedeckte Tage, wurden 145 gezählt. Die übrigen Tage waren trübe, oder mit anhaltenden Nebeln, Regen und Schnee begleitet. An 51 Tagen war es stürmisch. — Im Jahre 1836 wurden am Braunsberger Horizont 16 vollständig ausgebildete, d. h. von Blitz und Donner begleitete Gewitter beobachtet. Die meisten Gewitter hatte der Monat Juni, die wenigsten die Monate Januar, Februar, October und November; von Wintergewittern kam im December eine leise Spur vor.

Den 11., 12. und 18. October wurden Nordlichter beobachtet.

X. Resultate der Karlsruher meteorologischen Beobachtungen von 1834 und 1835;
von Dr. Otto Eisenlohr.

1) Resultate von 1834.

Monat	Barometer bei 10 ⁶ R.			Thermometer. R.			Wind.									
	hoh. Stand.	tief. Stand.	Mittel.	hoh. St.	tief. St.	Mittel	N.	NO.	O.	SO.	S.	SW.	NW.			
Jan.	28 ²	2 ⁴²	27 ⁴	10 ³⁴¹	13,4	0,0	5,57	2	8	2	8	4	62	2	3	
Febr.	5 ³³	10 ¹⁷	28	1 ⁵⁶²	12,0	—	4,5	2,24	3	36	3	3	36	1	5	
März	5 ⁵⁹	6 ⁸⁷	1	1 ¹⁶⁶	12,3	—	2,5	5,15	5	36	2		41	2	7	
April	2 ⁸⁶	5 ⁹⁵	27	11 ⁵¹⁸	18,2	0,0	7,19	22	46			3	11	2	6	
Mai	3 ²³	5 ¹²	10 ⁶⁵⁸	24,0	5,2	14,27	6,5	15,55	1	37	1	5	43	1	3	
Juni	2 ²⁵	6 ⁶⁰	10 ⁸⁸²	26,3	6,5	15,55	10,0	18,56	4	21	2	2	59	1	2	
Juli	1 ⁰⁵	7 ⁰⁶	9 ⁹¹⁶	29,3	10,0	18,56	9,9	16,76	4	22	7	7	52		1	
Aug.	27 11 ⁴²	6 ²⁰	9 ²⁷⁸	24,7	9,9	16,76	9,9	16,76	4	24	2		61	2	2	
Sept.	28 2 ³⁹	6 ⁷⁹	11 ⁴⁵⁶	24,3	3,5	14,42	7	47	7	47		2	31		3	
Oct.	4 ⁴⁷	2 ¹³	10 ⁹²⁷	19,3	0,2	8,83	5	30				2	51		1	
Nov.	1 ⁶⁷	5 ⁰¹	11 ²⁰⁶	16,0	—	3,0	4,95	3	31	5	2	3	44	1	1	
Dec.	5 ⁶⁵	6 ¹⁴	28	1 ⁸¹⁶	8,8	—	7,2	1,64	3	28	4	7	45	3	2	
Jahr	5 ²	2 ¹³	27 ¹¹	313	29,3	—	7,2	9,594	61	366	25	24	32	536	13	38

Monat.	Therm.		Mittl. Thermometerst.							Himmel.					Mittlere Bewöl- kung.
	über 20°.	unter 0°.	+20.	+15.	+10.	+5.	+0.	-0.	-5.	klare Tage.	helle Tage.	stürm. Tage.	meisttrüb. Tage.	ganz trock. Tage.	
Jan.		1			2	12	17				3	22	3	3	0,74
Febr.		15					2	21	5	7	4	12	1	4	0,49
März		8					17	13	1	3	7	14	5	2	0,50
April		1			7	15	8			1	10	17	2		0,44
Mai	13			13	15	3				7	8	13	3		0,42
Juni	13		1	16	13					4	7	15	3	1	0,50
Juli	26		6	24	1					4	9	15	2	1	0,45
Aug.	21			26	5					1	17	10	2	1	0,45
Sept.	11			17	9	4				10	10	7	3		0,23
Oct.					13	13	5			6	7	11	5	2	0,48
Nov.		7			3	3	15	2		3	6	7	5	9	0,64
Dec.		13				4	20	6	1	2	2	14	3	10	0,74
Jahr	84	45	7	96	68	80	99	14	1	48	90	157	37	33	0,507

Monat.	Regenmenge		M e t e o r e .									
	in Kubikzollen.	Wässrige Niederschläge.	Regen.	Schnee.	Schlossen.	Gewitter.	Sturm.	Wind.	Nebel.	Dunst.	Höhenrauch.	Nordsechein.
Jan.	311,59	23	21	3	2		12	7	1	10		
Febr.	72,52	7	5	3	1		1	5	5	6		
März	77,10	10	8	3	4		2	15	1	5		
April	56,81	11	9	3	5	1		17		3		
Mai	107,09	10	10				1	18			2	
Juni	268,50	16	16			5	2	13				
Juli	299,60	14	14			8		13			1	
Aug.	368,18	8	8			3	2	14			4	
Sept.	112,76	6	6			1		9			4	
Oct.	444,99	13	12	3	2	1	6	11	1	5	1	
Nov.	122,48	9	9					16	2	8		
Dec.	210,15	14	9	6	1		2	15	4	5		
Jahr	2451,77	141	127	21	15	19	28	153	14	42	12	

2) Resultate von 1835.

Monat.	Barometer bei 10 ⁴ R.				Thermometer R.		Psychrometer.			Hygrometr. D. L.		
	H. Stand.	T. Stand.	T. Stand.	H. Stand.	T. Stand.	Mittel.	Gr. Elast.	Kl. Elast.	Mittel.	Gr. Feucht.	Kl. Feucht.	Mittel.
Jan.	28 ^{''} 6 ^{'''} 94	27 ^{''} 4 ^{'''} 72	28 ^{''} 0 ^{'''} 437	8,0	-6,6	1,60	3,32	1 ^{'''} 11	2 ^{'''} 02	100 [°]	59 [°]	84,4
Febr.	5,09	1,70	27 10,240	9,4	-3,5	3,69	3,13	1,34	2,24	97	49	79,5
März	3,53	2,57	10,513	11,8	-1,2	4,51	3,29	1,45	2,12	93	38	70,6
April	4,55	3,93	11,414	17,4	-0,2	7,41	3,82	1,39	2,44	95	20	65,7
Mai	0,41	6,03	9,378	21,6	3,4	11,72	5,55	2,30	3,74	96	34	70,5
Juni	1,75	6,00	10,716	24,8	6,9	14,56	5,72	2,92	4,16	92	25	63,7
Juli	0,16	8,90	11,006	27,0	6,7	17,26	7,71	3,14	5,34	95	32	65,7
Aug.	1,90	6,21	10,161	24,6	7,8	15,24	7,26	3,18	4,89	94	35	71,1
Sept.	1,09	4,58	9,212	21,9	5,1	12,57	5,98	2,75	4,38	98	42	76,9
Oct.	2,20	26 11,22	9,399	14,6	-0,2	7,47	4,93	1,80	3,18	97	48	82,1
Nov.	1,88	27 6,16	11,293	9,0	-9,0	1,24	3,49	0,83	1,94	97	49	82,0
Dec.	4,32	7,17	28 0,824	9,8	-9,1	0,88	4,01	0,75	1,70	98	53	84,4
Jahr	28 ^{''} 6 ^{'''} 94	26 ^{''} 11 ^{'''} 22	27 ^{''} 10 ^{'''} 716	27,0	-9,1	8,033	7 ^{'''} 71	0 ^{'''} 75	3 ^{'''} 178	100 [°]	20 [°]	74,71

Monat.	W i n d.										Temperatur	
	N.	NO.	O.	SO.	S.	SW.	W.	NW.	N.-SO.	S.-NW.	über 20°.	unter 0°.
Jan.	5	28	8	2	1	41	5	3	43	50		13
Febr.	2	6	4		2	59	9	2	12	72		5
März	3	31	5		2	26	21	5	39	54		5
April	7	24	4	2		32	14	7	37	53		1
Mai	9	21	2	3	5	31	17	5	35	58	2	
Juni	12	35	10	1	1	19	9	3	58	32	16	
Juli	7	23	10	5	5	21	19	3	45	48	26	
Aug.	7	24	8	2	2	32	12	6	41	52	15	
Sept.	3	11	8	11	2	41	10	4	33	57	7	
Oct.	6	11	8	1	7	47	10	3	26	67		1
Nov.	4	36	11	1	5	30	3		52	38		18
Dec.	3	43	1	3	1	29	8	5	50	43		22
Jahr	68	293	79	31	33	408	137	46	471	624	66	65

Monat.	Mittl. Thermometerst.							Himmel.					Mittlere Bewölkung.
	+20.	+15.	+10.	+5.	+0.	-0.	-5.	klare Tage.	Helle Tage.	Sturm. Tage.	Meist trübe Tage.	Ganz trübe Tage.	
Jan.				4	17	10		4	2	12	5	8	0,66
Febr.				7	18	3		4	1	18	3	6	0,74
März				9	22			1	5	19	2	4	0,60
April			5	19	6			4	4	18	2	2	0,55
Mai		3	20	8					4	17	6	4	0,70
Juni		16	13	1				1	16	13			0,39
Juli	3	24	4					6	9	15	1		0,26
Aug.		15	13						7	14	6	4	0,57
Sept.		6	23	1					12	13	5		0,43
Oct.			6	20	5					19	6	6	0,73
Nov.				3	19	7	1	1	4	11	7	7	0,68
Dec.				4	6	17	4	3	2	13	2	11	0,63
Jahr	3	67	84	76	93	37	5	20	66	182	45	52	0,578

Monat.	Regenmenge in Kubikzollen.	Verdunst.	Meteore.							Höhen- rauch.	Nord- schein.	
			Wässerige Nieder- schläge.	Regen.	Schnee.	Schlos- sen.	Ge- witt- ter.	Sturm.	Wind.			Ne- bel.
Jan.	260,86	147,31	15	12	3			1	18	3	10	
Febr.	378,47	212,11	20	19	5	2	2	8	12	3	6	
März	400,80	303,70	15	15	2	2	1	7	25	1	9	
April	297,02	481,82	16	13	5	1		3	19		8	
Mai	471,84	619,06	20	20			4	2	20	1		
Juni	123,29	945,79	8	8		1	2	2	25		1	
Juli	294,87	1098,72	9	9			4	3	23		4	
Aug.	603,65	776,74	17	17			2	1	21		8	
Sept.	203,04	474,48	14	14			2		18	1	12	
Oct.	407,73	281,95	21	21				4	12	1	13	
Nov.	362,63	108,72	11	7	6			1	17	3	11	
Dec.	119,42	97,78	11	4	7			2	18	4	12	
Jahr.	3923,59	5548,18	177	159	28	6	17	34	228	17	94	

3) Bemerkungen.

Die Beobachtungen sind zu Karlsruhe unter 49° nördl. Breite und (nach meiner Berechnung) 339 Par. Fufs über dem Meere von Hrn. Prof. Stieffel drei Mal täglich angestellt; nämlich Abends um 9 Uhr, Mittags um 2 Uhr, Morgens im Winter zwischen 7 und 8 Uhr, im Frühling und Herbst zwischen 6 und 7 Uhr, im Sommer zwischen 5 und 6 Uhr. Im Jahr 1834 wurden durch die Versetzung des früheren Beobachters, Hrn. Geh. Hofrath Wucherer, nach Freiburg, die Beobachtungen mancher Instrumente unterbrochen, daher dieselben weniger vollständig sind, als die Beobachtungen von 1835. Die Längen- und Raumbestimmungen sind im Par. Maafse angegeben.

Barometer. Das Barometer hängt 19' über dem Pflaster der Stadt, oder 358' über dem Meer. Der Barometerstand von 1834 ist um $1''{,}287$ höher als der gewöhnliche ($27'' 10''{,}026$), und der höchste, welcher seit 1779 beobachtet wurde. Im Jahr 1835 ist der hohe Barometerstand vom 2. Januar Abends merkwürdig, indem er nur von dem am 6. Februar 1821 ($28'' 9''{,}56$) übertroffen wird. Sämmtliche Barometerstände sind auf die Normaltemperatur von 10° R. reducirt.

Thermometer. Das mittlere Maximum ist nach 38 Jahren $= 26,25$, das mittlere Minimum $= -11,87$; die mittlere Jahrestemperatur $= 8,295$; die mittlere Temperatur der einzelnen Monate beträgt im Durchschnitt:

Januar	— 0,26	Juli	15,78
Februar	+ 1,85	August	15,39
März	+ 4,39	September	12,61
April	8,47	October	8,22
Mai	12,46	November	4,08
Juni	14,30	December	1,47.

Das Mittel aus diesen 12 Monaten giebt 8,228, der Unterschied dieser und der oben angegebenen, nur aus den

vollständigen Jahren berechnete Jahrestemperatur entsteht dadurch, daß in den früheren Jahren die Beobachtungen mehrerer Monate fehlen.

Im Jahr 1834 war die Temperatur ungewöhnlich warm; das Maximum derselben trat am 18. Juli ein, und wird von keinem übertroffen, nur am 3. August 1783 wurde ein eben so hoher Stand des Thermometers beobachtet. Die mittlere Temperatur aller Monate, mit Ausnahme des Aprils, war über die gewöhnliche, besonders zeichnete sich aber der Januar und der Juli durch außerordentliche Wärme aus. Die mittlere Jahrestemperatur übertrifft die gewöhnliche um 1,299 Grad, und wird nur von der des Jahres 1822 (9,980) um einige Zehnthelle übertroffen. Das Jahr 1835 zeichnete sich gleichfalls durch einen heißen Sommer, aber durch einen kalten Frühling und einen früh eintretenden Winter aus, daher die mittlere Jahrestemperatur um 0,262 niedriger ist als die gewöhnliche, zugleich waren die kalten Nächte und heißen Tage im Sommer merkwürdig.

Psychrometer. Im Jahr 1834 fehlen die Psychrometerbeobachtungen vom November, daher die Resultate hier weggelassen sind; im Jahr 1835 bezeichnen die Zahlen die Elasticität des Wasserdampfs in Par. Linien. Diese Beobachtungen sind zu Karlsruhe noch nicht lange genug fortgeführt, um allgemeine Resultate geben zu können.

Hygrometer. Die Hygrometerbeobachtungen fehlen im Jahr 1834 vom November und December, aus früheren Jahren ergibt sich der jährliche mittlere Stand des Fischbeinhygrometers = 61,4 Grad, daher im Jahr 1835 die Feuchtigkeit der Luft um 13,3 Grad größer als gewöhnlich.

Wind. Die Richtung des Windes wird täglich drei Mal nach hochstehenden Windfahnen beobachtet; aus 38 Jahren ergibt sich die mittlere Anzahl der Winde unter 1095 Beobachtungen: N. 113; NO. 248; O. 84;

SO. 12; S. 31; SW. 388; W. 177; NW. 42. Im Jahr 1834 waren die Winde mehr als gewöhnlich auf die beiden Hauptwinde SW. und NO. beschränkt, und besonders auffallend war die Seltenheit des Ost- und Westwindes; im Jahr 1835 war aber die Häufigkeit der verschiedenen Winde mit der gewöhnlichen mehr übereinstimmend.

Temperatur. Die beiden mit $+20^{\circ}$ und -0° bezeichneten Spalten geben die Anzahl der Tage, an welchen das Thermometer auf oder über 20° stieg, und auf oder unter den Gefrierpunkt fiel. Im Durchschnitt kommen jährlich 42 solche Sommertage und 64 Frosttage vor; das Jahr 1834 zeichnete sich durch die große Anzahl der ersteren vor allen früheren Jahren aus.

Mittlere Thermometerstände. In den sieben Spalten ist die Anzahl der Tage enthalten, an welchen die mittlere Tagestemperatur einen bestimmten Punkt erreicht. Im Durchschnitt kommen jährlich vor: 4 Tage, an welchen die mittlere Temperatur $+20^{\circ}$ übersteigt, 56 Tage mit einer Temperatur zwischen 15° und 20° , 102 Tage mit einer Temperatur zwischen 10° und 15° , 84 Tage mit einer Temperatur zwischen $+0^{\circ}$ und $+5^{\circ}$, 31 Tage mit einer Temperatur zwischen 0° und -5° , 6 Tage mit einer Temperatur zwischen -5° und -10° , und 1 Tag, an welchem die mittlere Temperatur unter -10° ist.

Himmel. Die fünf Spalten dieser Rubrik enthalten die Anzahl folgender Tage: 1) klare Tage, an welchen der Himmel stets wolkenfrei ist; 2) helle Tage, an welchen der Himmel nie mehr als zur Hälfte bewölkt ist; 3) vermischte Tage, an welchen der Himmel theils hell, theils bewölkt ist; 4) meist trübe Tage, an welchen der Himmel nur auf kurze Zeit einzelne helle Stellen zeigt; 5) ganz trübe Tage, an welchen der Himmel ununterbrochen ganz bewölkt ist. Die gewöhnliche Anzahl beträgt nach 38 Jahren: 22 wolkenfreie Tage, 86 helle Tage, 161 vermischte Tage, 42 meist trübe Tage, und

54 ganz trübe Tage. Im Jahr 1834 war die Anzahl der wolkenfreien hellen Tage ungewöhnlich groß, jedoch wurde sie von der des Jahres 1802 übertroffen, wo 50 wolkenfreie und 101 helle Tage beobachtet wurden.

Mittlere Bewölkung. Diese allein zweckmäßige Methode, die Bewölkung zu bestimmen, findet man vollständig angegeben in Kastner's Archiv für Chemie und Meteorologie, Bd. IX S. 145; sie gründet sich auf folgende Betrachtung: Bezeichnet man den sichtbaren Theil des Horizontes durch 1, so kann, wenn der ganz bewölkte Himmel gleichfalls durch 1, aber der ganz wolkenfreie Himmel durch 0 ausgedrückt wird, jeder Zwischengrad der Bewölkung durch einen Decimalbruch angegeben, und somit aus sämtlichen Beobachtungen während eines gewissen Zeitraums die mittlere Bewölkung für denselben bestimmt werden. So bezeichnet z. B. die Zahl 0,74 im Januar 1834, daß die mittlere Bewölkung dieses Monats nahe $\frac{3}{4}$ des Himmels betragen habe. Nach 43jährigen Beobachtungen ist die mittlere Bewölkung zu Karlsruhe = 0,598, und keines der früheren Jahre hatte eine so geringe mittlere Bewölkung als 1834, zunächst kommt das Jahr 1802 mit 0,515.

Regenmenge. Die Quantität des meteorischen Wassers ist in Pariser Kubikzollen auf 1 Quadratfuß angegeben, und mit einem Instrument gemessen, das 0,01 eines Kubikzolles genau anzeigt; die Beschreibung desselben werde ich später mittheilen, so wie die des Atmometers. Die jährliche Regenmenge beträgt zu Karlsruhe aus 35jährigen Beobachtungen 25 Zoll, 5,57 Linien; das nasseste Jahr war 1801 mit 33" 2",50, das trockenste 1815 mit 19" 0",25, daher 1834 mit 17" 0",314 das trockenste von allen Jahren ist, 1835 aber mit 27" 2",966 zu den nassen Jahren gehört.

Atmometer. Die Beobachtungen werden erst seit dem Ende des Jahres 1834 mit einem Instrumente, welches 0,001 eines Zolles genau anzeigt, täglich angestellt.

Man bemerkt aus den Resultaten des Jahres 1835, daß die Quantität der Verdunstung nicht allein von der Wärme und Trockenheit des Monats, sondern zugleich auch von der Sonnenhöhe abhängt.

Meteore. Im Durchschnitt kommen vor: 165 Tage mit wässerigen Niederschlägen (1816=205, 1779=121), 146 Tage mit Regen (1817=191, 1807=105), 26 Tage mit Schnee (1829=48, 1832=8), 10 Tage mit Graupeln oder Hagel, 26 Tage mit Gewitter, 21 Tage mit Sturm, 66 Tage mit starkem Wind, 11 Tage mit dichten, den Himmel unsichtbar machendem Nebel, 32 Tage mit leichtem Nebel und dunstiger Atmosphäre, 3 Tage mit Höhenrauch, 2 Tage mit Nordschein.

XI. Ueber das Massenverhältniß der jetzt lebenden Kiesel-Infusorien und über ein neues Infusorien-Conglomerat als Polirschiefer von Jastraba in Ungarn; von Ehrenberg.

(Aus dem Bericht der Berl. Acad. der Wissensch. Juli 1837.)

Der Polirschiefer von Jastraba ist kreideartig, weiß, derb, nicht blättrig. Unter dem Mikroskope besteht er aus zehn verschiedenen Infusorien-Arten mit Schwamm Nadeln. Die Infusorien sind meist noch lebende Süßwasserthiere. Es sind zwei Arten der Gattung *Navicula*: 1) *N. viridis*, 2) *N. fulva*, beide noch lebend bei Berlin, eine ebenfalls noch lebende Art der Gattung *Eunotia*, 3) *E. Westermanni*, und zwei Arten von *Gallionella*, deren eine 4) *G. varians* noch bei Berlin lebt, deren andere 5) *G. distans* die Form ist, welche den Tripelfels von Bilin bildet, und wahrscheinlich auch noch lebend vorhanden und neuerlich beobachtet ist. Ferner sind darunter drei Arten von *Cocconema*: 6) *C. cym-*

biforme, 7) *C. cistula*, 8) *C. gibbum*, sämmtlich noch lebende Berliner Arten. Endlich finden sich zwei neue, bisher nirgends lebend beobachtete Formen darin: 9) *Bacillaria hungarica*, 10) *Fragillaria gibba*. Es geht hieraus hervor, daß dieser ungarische Polirschiefer die meiste Aehnlichkeit mit dem von Kassel hat, indem von elf seiner Bestandtheile acht dieselben sind, welche dieser auch hat.

Mit diesen neuen Formen steigt die Zahl der bekannten fossilen mikroskopischen Organismen auf 97. Davon gehören 25 den Feuersteinen der Kreide allein, die übrigen gehören tertiären und neueren Erdbildungen an. Im Ganzen sind 79 Infusorien, 2 Polythalamien und 16 Pflanzen beobachtet. Die größeren eingeschlossenen Organismen, *Flustra*, *Eschara*, Seeigel, Fische, Pflanzenblätter u. dergl., werden hier nicht berücksichtigt, da sie, als verhältnißmäßig selten, nur eine untergeordnete Rolle spielen, d. h. zufällig eingehüllt wurden. Die Infusorien gehören 15 verschiedenen Generibus an, davon sind 13 der Jetztwelt angehörig, 2 unbekannt. Von den 79 Infusorien haben 71 einen natürlichen Kieselpanzer, wie die Schnecken eine Kalkschale, und sind keineswegs verkieselte. Nur bei acht Arten ist es nicht sicher, ob sie nicht bloß mit umschlossen wurden von Kieselmasse, wie Fische, Seeigel und Algen. Es ergibt sich, daß man jetzt nicht mehr mit Sicherheit, auch nicht mit Wahrscheinlichkeit behaupten kann, daß alle fossilen Infusorien noch jetzt lebende Arten sind, weil nur etwa die Hälfte ihrer zahlreichen Arten der Jetztwelt noch wirklich angehört. — Die Polythalamien (*Rhizopodes Dujardin*) sind wahrscheinlich keine Infusorien, weil alle eine Kalkschale führen, wie kein Infusorium, und ihre Structur nicht darauf hindeutet. — Die Xanthidien der Feuersteine sind keine Cristatellen-Eier, weil sie rund, nicht linsenförmig sind, weil sie mit andern deutlichen Infusorien vorkommen, sehr viel kleiner sind und oft in der Selbsttheilung doppelt gefunden werden. Am mei-

sten Aehnlichkeit haben sie mit den von Hrn. Ehrenberg neuerlich im Juni beobachteten Eiern der *Hydra vulgaris*, aber auch diese ist nur Aehnlichkeit, keine Gleichheit.

Das Auffallende der fossilen Massen des bis 14 Fufs mächtigen Lagers ist durch fortgesetzte Untersuchungen der Massenverbreitung der lebenden Formen zu erläutern versucht worden. Schon im vorigen Jahre legte Hr. Ehrenberg der Academie mehrere Unzen einer erdartigen Masse vor, die er aus Kieselschalen der Infusorien der Soolwässer selbst bereitet hatte. Neuerlich ist es ihm gelungen eine gröfsere Werkstatt der Natur für den Polirschiefer aufzufinden. Die Kieselinfusorien bilden einen handdicken moderartigen Ueberzug der stehenden Gewässer bei warmer Witterung. Obwohl mehr als 100 Millionen dieser Thierchen erst einen Gran wiegen, so liefs sich doch in einer halben Stunde fast 1 Pfund sammeln, und in wenig Stunden wäre es im Juni möglich gewesen, sie im Thiergarten bei Berlin zu $\frac{3}{4}$ bis $\frac{1}{4}$ Centner zu sammeln. Man möchte daher jetzt nicht mehr fragen: wie sind die Felsmassen von Infusorien möglich? vielmehr möchte man fragen: wohin verlieren sich die zahllosen Mengen und Massen der jetzt lebenden mikroskopischen Kieselthiere, die in vielen Gräben und Sümpfen grofse Lager von Kieselerde bedingen müfsten?

Ferner theilte Hr. Ehrenberg mit, dafs es ihm gelungen sey, bei den Kieselthierchen der Bacillarien-Familie, welche jene Massen bilden, und die manche Botaniker noch für Pflanzen halten, den thierischen Ernährungsprocefs durch Farbenahrung so zur Ansicht zu bringen, dafs über ihre Thierheit nun kein Zweifel weiter stattfinden kann. Bei *Navicula gracilis*, *amphisbaena*, *viridula*, *fulva*, *Nitzschii*, *lanceolata* und *capitata*, also bei sieben Arten, füllten sich in der Körpermitte 4 bis 40 kleine Magenstellen mit Indigo an. Das-

selbe gelang bei *Gomphonema truncatum*, *Cocconeis Cistula*, *Arthrodesmus quadricaudatus* und *Closterium acerosum*.

Er schloß mit der Bemerkung, daß, seinen neuesten Erfahrungen zufolge, die lebenden Kiesel-Infusorien eine Art Dammerde bilden, und einer so geringen Menge Wassers zum Leben bedürfen, daß dergleichen Erde, nachdem sie bis 14 Tage lang trocken gelegen und zum Zerbrechen trocken war, doch noch hinreichende Feuchtigkeit enthielt, daß sehr viele Thierchen beim Uebertragen in einen Tropfen Wassers Spuren des noch bestehenden Lebens zeigten und munter umherkrochen. Ganz trocken starben sie und lebten nie wieder auf.

XII. *Nachtrag zu dem Aufsatze über die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100°; von F. Rudberg.*

In diesem Aufsatze (S. 271 dieses Bandes) hatte ich anzuführen vergessen, von welcher Beschaffenheit das von mir angewandte Quecksilber war. Ich halte es aber für nothwendig, einige Worte hierüber mitzutheilen, damit man nicht glaube, daß ich es vielleicht in dem Zustand, wie es im Handel vorkommt, gebraucht, und folglich einen unrichtigen Werth für die Ausdehnung des Kaliglasses gefunden. Das Quecksilber wurde so erhalten, daß Hydrargyrum depuratum von Schönebeck zwei Mal unter Zusatz von Zinnober umdestillirt wurde. Ein hiesiger junger Chemiker, Dr. Wallenack, hatte, auf meine Bitte, die Güte das so gereinigte Quecksilber zu prüfen, und zwar nach einer von Dumas angegebenen Methode, nämlich so, daß das Quecksilber erst in reiner Salpetersäure aufgelöst, dann die Auflösung

zur Trockne abgedampft und endlich langsam bis zum Abtreiben des Quecksilbers erhitzt wurde. Von 4,70 Grm. Quecksilber war das auf diese Art entstandene Residuum so gering, daß es nicht mit Sicherheit gewogen werden konnte — es war wenigstens nicht ein Milligramm. Hiernach wird die Unreinheit nicht mehr als etwa $\frac{1}{30}$ Proc. betragen können, und ich wage anzunehmen, daß eine so unbedeutende fremde Einmischung keinen merkbaren Einfluß auf die absolute Ausdehnung des Quecksilbers haben möge.

Ich muß hier noch eine Anmerkung hinsichtlich der Trockenheit des Quecksilbers in der Wärme hinzufügen. Bei den in dem Aufsätze angeführten Versuchen hatte ich das Quecksilber immer vorher nahe zum Kochpunkt erhitzt, und es, nachdem es bis 30° oder 40° erkaltet war, in die Wanne hineingegossen. Das Quecksilber war also bei allen diesen Versuchen vollkommen trocken. Um aber allen Zweifel in dieser Beziehung zu entfernen, habe ich nachher eine eiserne Wanne verfertigen lassen, worin ich unmittelbar das Quecksilber kochen konnte. Das so erhitzte Quecksilber ließ ich dann ruhig sich abkühlen, und es ist keine Möglichkeit, daß es auf diese Weise die geringste Spur von Feuchtigkeit oder Luft enthielt. Die hiermit angestellten Versuche haben absolut dasselbe Resultat, wie die vorigen geliefert.

XIII. *Ueber Actine; von J. F. W. Herschel.*

Die Grade des Actinometers sind willkürlich, können aber auf eine gemeinschaftliche Einheit zurückgeführt werden, deren allgemeine Einführung ich hiermit vorschlagen möchte. Die Regel ist folgende: man multiplicirt die Skalentheile mit 6,1, so ist das Product die Strahlung in Actinen. Unter *Actine* verstehe ich die

Intensität der Sonnenstrahlung, welche bei senkrechter Incidenz hinreichen würde, in einer Minute mittlerer Zeit eine ein Milliontheil Meter dicke Eisschicht zu schmelzen, wenn dieses Eis horizontal ihrer Wirkung ausgesetzt wäre. Am 21. März z. B. um 1 Uhr 46 Minuten Nachmittags wurden am Instrument 36,4 Skalentheile abgelesen, welches $36,4 \times 6,1 = 222,04$ Actinen macht. Die auf gleiche Weise fortdauernde Wirkung würde in einer Minute $0,00022204 = 0,008742$ Eis schmelzen, oder in einem mittleren Sonnentage von 24 Stunden 1',049, also 338',16 in einem Sideraljahre. Da nun die Oberfläche der Erde vier Mal gröfser als der Durchschnitt des Strahlungs-cylinders ist, welcher auf sie oder wenigstens auf ihre Atmosphäre ununterbrochen fällt, und da die wirklich von der Erde empfangene Wärme nothwendig gröfser ist, als das je an ihrer Oberfläche zu beobachtende Maximum, so folgt, dafs die jährliche auf unsere Erdkugel fallende Sonnenwärme wenigstens eine über ihre Oberfläche verbreitete Eisschicht von 84',54 Mächtigkeit schmelzen würde. Vielleicht würde 100 eine richtigere Zahl seyn, in sofern das hier angeführte Beispiel keinesweges das von mir am Cap beobachtete Maximum ist. Die Wolken strahlen ausserdem wahrscheinlich einen grofsen Theil der Wärme zurück, die sie auf den Boden zu gelangen verhindern. Die Sonne ist jetzt mit einer Menge, durch Zahl und Gröfse ausgezeichneten Sonnenflecken bedeckt; doch scheinen dieselben keinen Einflufs auf ihre Aussendung von Wärme zu äufsern. Wenigstens habe ich am Actinometer in diesem Jahre, verglichen mit denselben Jahreszeiten 1834, 1835, 1836, keine merkliche Zu- oder Abnahme wahrgenommen. Das Actinometer erlaubt über alle diese Punkte mit Sicherheit zu entscheiden.

Berichtigung.

Seite 444 der 3. Zeile von unten ist zu berichtigen:

II' der Scharnierstift, er dreht sich luftdicht in der Wandung des Communicationsrohrs, am Ventilhebel *F* ist er bei *I'* fest und steht mit dem Ventil *GG* durch einen Bogen in Verbindung, der an beiden fest ist.

I. *Ueber die Natur der Harnsäure;
von Liebig und Wöhler.*

Wenn schon durch ihr allgemeines Vorkommen als Excretionsproduct der ausgebildetsten wie der niedrigsten Thierklassen die Harnsäure die Aufmerksamkeit des Physiologen in hohem Grade in Anspruch nimmt, so ist sie, von der chemischen Seite betrachtet, namentlich durch die Art und Mannigfaltigkeit ihrer Zersetzungsproducte, von nicht minderer Merkwürdigkeit. Aber alle unsere Kenntnisse von solchen Stoffen bleiben von geringerem Werth, sind nur isolirte Thatsachen ohne wissenschaftliches Band, so lange wir über die Art, wie darin die Elemente vereinigt sind, nichts anzugeben wissen, so lange wir nicht ihre Zersetzungsverhältnisse exact aus der Zusammensetzung entwickeln, nicht die Beziehungen zwischen der physiologischen Bedeutung und der chemischen Natur genau nachweisen können. Wenn auch die Möglichkeit der Beantwortung solcher Fragen oft noch in weiter Ferne stehen mag, so dürfen wir doch jetzt niemals unterlassen, wenigstens Versuche zu deren Lösung vorzunehmen. In solchem Sinne haben wir über die Harnsäure in allen ihren Beziehungen eine Reihe von Untersuchungen unternommen, deren Resultate wir in einzelnen Abschnitten mitzutheilen gedenken.

Unter den früheren Versuchen über die Harnsäure, deren Geschichte wir als bekannt übergehen, waren, wie es uns schien, keine so geeignet, einen Wink über die Natur dieser Substanz zu geben, als die Versuche über das Verhalten derselben bei der trocknen Destillation ¹⁾.

1) Annal. Bd. XV S. 619.

Auf diesem Wege der Zersetzung, den wir noch genauer zu studiren beabsichtigen, entsteht eine bedeutende Menge sowohl von Cyanursäure, als von Harnstoff. Beide werden sublimirt erhalten, obgleich sie nicht flüchtig sind, woraus hervorgeht, daß sie nicht directe Zersetzungsproducte, sondern aus solchen regenerirte Verbindungen sind. Der Harnstoff kann, durch Einwirkung der höheren Temperatur auf Cyanursäure, aus dieser und Ammoniak entstanden seyn; die Cyanursäure kann sich aber ursprünglich durch Zersetzung von Harnstoff gebildet haben. Man konnte also annehmen, die Harnsäure wäre eine Harnstoffverbindung, deren Harnstoffgehalt sich bei einer gewissen Temperatur in Cyanursäure und Ammoniak verwandelte, welche, wenn bei weiterer Temperaturerhöhung erstere in wasserhaltige Cyansäure metamorphosirt wird, zusammen Harnstoff regenerirten.

Diese Betrachtungen und die physiologische Verwandtschaft zwischen Harnstoff und Harnsäure führten uns zu dem Vorurtheile, wie wir es vorläufig nennen wollen, in der Harnsäure Harnstoff präexistirend anzunehmen, in demselben, freilich noch nicht klaren Sinne, wie man z. B. das Amygdalin als eine Bittermandelöl-Verbindung betrachten kann. Diese Vorstellung führte zu dem Versuche, eine oder mehrere der in der Zusammensetzung der Harnsäure supponirten Verbindungen durch Einwirkung oxydirender Substanzen zu zerstören, und dadurch die anderen unzersetzt aus der Verbindung frei zu machen, — ein Versuch, dessen Resultate wir in dem Folgenden beschreiben wollen, und der uns jedenfalls mit einer sehr merkwürdigen Zersetzungsweise der Harnsäure bekannt gemacht hat.

Wir wählten als oxydirende Substanz das braune Bleisuperoxyd, da wir von seiner Anwendung schon darum Vorzüge erwarten zu dürfen glaubten, weil das Blei durch einfache Mittel wieder aus der Untersuchung zu entfernen ist. Die Harnsäure, die wir in Quantität

ten von Pfunden anwendeten, war vollkommen rein und aus Schlangenexcrementen bereitet.

Wir vermischten dieselbe mit Wasser zu einem dünnen Brei, erhitzen bis fast zum Sieden, und fügten nun nach und nach fein geriebenes Bleisuperoxyd hinzu. Es findet sogleich eine wechselseitige Reaction statt, unter Aufschäumen wird Kohlensäuregas entwickelt, die Masse verdickt sich bedeutend, wenn nicht Wasser genug vorhanden ist, und die Farbe des Superoxyds verschwindet. Man mischt von diesem, unter fortwährendem Erhitzen und öfterer Erneuerung des Wassers, so lange hinzu, bis eine bleibende helle Chocoladefarbe der Masse zeigt, daß ein kleiner Ueberschuß vorhanden ist. Nun wird die Masse siedendheiß filtrirt und auf dem Filtrum noch einige Male mit siedendem Wasser ausgewaschen.

Aus der filtrirten, farblosen Flüssigkeit setzen sich beim Erkalten farblose oder höchstens schwach gelblich gefärbte, glänzende, harte Krystalle in Menge ab. Sie sind *Allantoïssäure*, oder dieselbe Substanz, die man in der Allantoïssäure der Kübe gefunden hat; wir werden sie von nun an *Allantoïn* nennen. Durch weitere Concentration der davon abgegossenen Flüssigkeit erhält man eine neue Quantität derselben.

Dampft man diese letzte Flüssigkeit, aus der sich das Allantoïn ausgeschieden hat, im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein, so schießt sie beim Erkalten in langen, prismatischen Krystallen an, und diese sind *Harnstoff*. Gewöhnlich ist er etwas gelblich und enthält noch Ueberreste von Allantoïn einkrystallisirt, wovon er indessen durch Alkohol, oder selbst schon durch kaltes Wasser leicht zu trennen ist.

Die weiße Masse endlich, in welche das Bleisuperoxyd verwandelt worden ist, besteht aus *oxalsaurem Bleioxyd*. Es ist leicht, daraus vollkommen reine Oxalsäure abzuscheiden. Man wäscht die Masse vollständig

aus, vermischt sie mit Wasser und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurch.

Die Producte dieser Zersetzung der Harnsäure sind also: *Allantoïn*, *Harnstoff*, *Oxalsäure* und *Kohlensäure*. Wir haben uns überzeugt, daß sie die einzigen sind. Bei Anwendung von Mangansuperoxyd entstehen verwickeltere Verhältnisse, auf die wir später zurückkommen.

Ehe wir zur Beantwortung der Frage gehen, in wie weit diese Zersetzungsweise mit der bekannten Elementar-Zusammensetzung im Einklang stehe, und wie sie daraus zu entwickeln sey, müssen wir das Verhalten und die Zusammensetzung des Allantoïns näher betrachten.

Es wäre nicht wohl möglich gewesen, die Identität des aus der Harnsäure erzeugten Allantoïns mit dem in der Allantoïslöslichkeit vorkommenden zu ahnen, wenn uns nicht glücklicherweise noch eine kleine Quantität desselben Allantoïns zur Vergleichung zu Gebote gestanden hätte, welches als Material zu der früheren Elementaranalyse gedient hatte. Die Identität zu erkennen, wäre um so weniger möglich gewesen, da diese frühere Analyse, aus Gründen, von denen wir uns jetzt sehr wohl Rechenschaft geben können, ein unrichtiges Resultat gegeben hatte. Abgesehen von der Uebereinstimmung in den äußeren Charakteren, bekamen wir bei Wiederholung der Analyse dieses Allantoïns ganz dieselbe Zusammensetzung, die wir nun für den aus der Harnsäure gebildeten Körper erhalten hatten, und diese Berichtigung der früheren Analyse war uns um so erwünschter, da ohne dieselbe der Körper aus der Harnsäure ohne Zweifel lange Zeit als eine eigenthümliche Substanz in der Wissenschaft figurirt hätte.

Das Allantoïn bildet farblose, vollkommen klare, prismatische Krystalle, deren Grundform ein Rhomboëder ist. Sie sind hart und ihre Flächen sehr glänzend. Wir bekamen sie von 3 Linien Länge und $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie Dicke. Es ist geschmacklos und ohne Reaction auf

Lackmus. Es bedarf, nach unseren Versuchen, 160 Th. Wassers von 20° zu seiner Auflösung. In siedendem Wasser ist es ungleich viel löslicher und schießt daraus beim Erkalten an. Indem wir auf sein chemisches Verhalten später ausführlich zurückzukommen gedenken, wollen wir hier nur noch seines Verhaltens zu Basen erwähnen. Wie schon C. G. Gmelin bemerkt hatte ¹⁾, geht es mit denselben keine solche Verbindungen ein, daß es den Namen einer Säure verdiente, was uns auch zu der Aenderung seines bisherigen Namens Veranlassung gegeben hat. Nur das Silberoxyd macht hiervon eine Ausnahme. Mit diesem bildet es eine weiße, pulverförmige Verbindung, die entsteht, wenn man eine heiße Auflösung von Allantoin mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, und alsdann tropfenweise so lange Ammoniak zusetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Von allen verdünnten Säuren wird diese Verbindung unter Zurücklassung von Allantoin zersetzt.

Durch die kaustischen Alkalien wird das Allantoïn bei höherer Temperatur in Ammoniak und Oxalsäure verwandelt. Am einfachsten ist diese Zersetzung mit Barytwasser zu beobachten. Löst man Allantoïn in siedendem Barytwasser auf, so wird Ammoniak entwickelt und ein weißes Pulver gefällt, welches oxalsaure Baryterde ist. Bei fortgesetztem Erhitzen wird auf diese Weise alles Allantoïn zersetzt. Ganz so verhält es sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, nur dafs hier, statt der Oxalsäure, Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas gebildet und entwickelt werden, und das entstandene Ammoniak mit der Säure verbunden bleibt.

Die Analyse des Allantoïns gab folgende Resultate:

I. 0,768 Grm. Allantoïn lieferten 0,265 Wasser
= 3,83 Proc. Wasserstoff

0,768 Gfm. Allantoin lieferten 0,850 Kohlensäure
= 30,60 Proc. Kohlenstoff

1) Gilbert's Annalen, Bd. LXIV S. 350.

- II. 0,4905 Grm. Allantoïn lieferten 0,194 Wasser
 $\quad\quad\quad = 4,39$ Proc. Wasserstoff
 0,4905 Grm. Allantoïn lieferten 0,542 Kohlensäure
 $\quad\quad\quad = 30,55$ Proc. Kohlenstoff
- III. 0,461 All. aus All.-Flüssigkeit lief. 0,163 Wasser
 $\quad\quad\quad = 3,92$ Proc. Wasserstoff
 0,461 All. aus All.-Flüssigk. lief. 0,506 Kohlensäure
 $\quad\quad\quad = 30,35$ Proc. Kohlenstoff.

Aus 22 Proben mit dem bei der Verbrennung erhaltenen Gemenge von Stickgas und Kohlensäuregas ging ferner hervor, daß dabei diese Gase in dem relativen Volumverhältniß $= 1 : 2$ erhalten werden ¹⁾. Hiernach ergibt sich für das Allantoïn folgende Zusammensetzung:

	Beobachtet.			Berechnet.	At.
	I.	II.	III.		
Kohlenstoff	30,60	30,55	30,35	30,66	4
Stickstoff	35,45	35,40	35,16	35,50	4
Wasserstoff	3,83	4,39	3,92	3,75	6
Sauerstoff	30,12	29,66	30,57	30,08	3.

- 1) Die bei diesen Versuchen gefundenen relativen Volumen-Quantitäten von Stickgas und Kohlensäuregas sind folgende:

N + \ddot{C} enthielten N		N + \ddot{C} enthielten N		N + \ddot{C} enthielten N	
29,2	9,6	27,6	9,6	122,4	40,4
86,0	24,0	19,5	6,2	92,5	31,0
23,5	7,4	126,5	41,0	26,5	9,2
128,0	47,0	23,3	8,2	27,2	8,6
19,2	7,0	26,6	8,5	16,9	6,2
27,0	8,8	28,1	10,2	23,1	7,4
125,0	41,0	120,5	38,0	100,0	35,0
437,9	144,8	25,4	9,0	408,6	137,8.
		397,5	133,7.		

Es sind also hier die relativen Volumen von Stickgas und Kohlensäuregas $= 144,8 \text{ N} : 293,1 \ddot{C}$, $= 133,7 \text{ N} : 263,8 \ddot{C}$, $= 137,8 \text{ N} : 270,8 \ddot{C}$, also überall $= 1 : 2$.

Seine Zusammensetzung kann also durch die Formel $C^4 N^4 H^6 O^3$ ausgedrückt werden. Man könnte es betrachten als eine Verbindung von 4 Atomen Cyan mit 3 At. Wasser. Um oxalsaures Ammoniak zu werden, fehlen ihm die Elemente von 3 Atomen Wasser. Bei der eben erwähnten Zersetzung durch Alkalien oder Schwefelsäure werden diese 3 Wasseratome assimilirt. Auch könnte man es betrachten als ein oxalsaures Ammoniak, welches an der Stelle des Wasseratoms ein Aequivalent Cyan enthält, $=NH^3 \ddot{C} + NC$.

Um das Atomgewicht des Allantoïns näher zu bestimmen, wurde noch die Silberoxyd-Verbindung desselben verbrannt.

0,409 Allantoïns-Silberoxyd hinterließen 0,166 Silber. Darnach ist das Atomgewicht $=1889$, . . .

0,427 dito hinterließen 0,173 Silber; darnach Atomgewicht 1882, . . . Nach der Formel $C^4 N^4 H^6 O^3$ wiegt 1 At. Allantoïn 997,189, also 2 Atome: 1994,378.

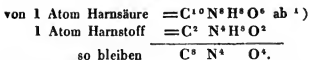
Das Allantoïn in der Silberverbindung enthält demnach:

2 Atome Allantoïn	$=1994,378$
Minus 1 Atom Wasser	$=112,4$

Atomgew. des Allantoïns im Silbersalz 1882, . . .

und seine Formel im Silbersalz ist also $C^8 N^8 H^{10} O^3$.

Nachdem die Zusammensetzung des Allantoïns festgestellt war, bot die Erklärung seiner Bildung aus der Harnsäure, so wie deren ganze Zersetzungsweise durch Bleisuperoxyd, keine Schwierigkeit mehr dar. Nimmt man an, daß unter diesen Zersetzungsproducten der Harnstoff dasjenige sey, welches schon gebildet in der Harnsäure enthalten ist, und zieht von der Zusammensetzung:



Dieses aber sind die Elemente von 4 Atomen Cyan und 4 Atomen Kohlenoxyd.

Hiernach also könnte man sich die Harnsäure als eine Verbindung von Harnstoff mit einem aus Cyan und Kohlenoxyd zusammengesetzten Körper denken, der bei der Einwirkung des Bleisuperoxyds zerstört, und in Oxalsäure und Allantoin umgewandelt wird. Von dem Bleisuperoxyd werden an die 4 At. Kohlenoxyd 2 At. Sauerstoff abgetreten, wodurch 2 At. Oxalsäure ($= 4 \text{C} + 6 \text{O}$) entstehen, welche mit den 2 At. Bleioxyd aus dem Superoxyd in Verbindung treten. Die 4 Atome Cyan aber assimiliren sich hierbei 3 At. Wasser ($= \text{C}^4 \text{N}^3 + \text{H}^6 \text{O}^3$) und bilden damit 1 At. Allantoin $= \text{C}^4 \text{N}^4 \text{H}^6 \text{O}^3$. Die wirkliche Existenz eines solchen Cyan-Kohlenoxyds gewinnt durch die Vergleichung mit dem Chlorkohlenoxyd (Phosgen) an Wahrscheinlichkeit. Es würde in der That eine diesem analoge Zusammensetzung haben, nur daß darin das Chlor durch $\frac{1}{2}$ Aequivalent Cyan vertreten wäre. Einige Versuche, die wir zur Bildung und Isolirung dieses hypothetischen Cyankohlenoxyds anstellten, haben kein befriedigendes Resultat gegeben.

Was die bei dieser Zersetzung, hauptsächlich bei der ersten Einwirkung, stattfindende Entwicklung von Kohlensäure betrifft, so ist sie offenbar nur ein secundäres Product, und entsteht aus der Einwirkung des Bleisuperoxyds auf das oxalsäure Bleioxyd, und Zersetzung des sich bildenden kohlensauren Bleioxyds durch die noch überschüssig vorhandene Harnsäure.

In der Fortsetzung dieser Arbeit, welche die Entwicklung des Verhaltens der Harnsäure zur Salpetersäure und zum Chlor zum Gegenstand haben wird, werden

- 1) Wir nehmen als entschieden an, daß diese Formel das wahre Atomgewicht der Harnsäure ausdrückt, und daß die bis jetzt als Biurate betrachteten harnsauren Salze die neutralen sind.

wir die klare Uebereinstimmung nachweisen, in welcher diese letzteren Zersetzungsweisen mit der oben beschriebenen stehen.

Wenn auch für jetzt noch kein deutlicher Zusammenhang zwischen Allantoïn-Bildung aus Harnsäure und dem Vorkommen des Allantoïns in der mit den Harnorganen des Fötus in Verbindung stehenden Allantoïs eingesehen werden kann, so ist ein solcher doch zu ahnen, so wie wir auch vermuthen dürfen, daß die bei krankhaftem Zustande der Harnwerkzeuge bisweilen stattfindende Oxalsäure-Bildung (in den Concretionen aus oxalsaurer Kalkerde) in Zukunft vielleicht aus einer ähnlichen Zersetzungsweise der Harnsäure zu erklären seyn werde.

(Fortsetzung folgt.)

II. *Das Jervin, eine neue Pflanzenbase; von Eduard Simon in Berlin.*

Es ist mir geglückt, in den Wurzeln von *Veratrum album* (*Radices Hellebori albi*) neben Veratrin eine neue Pflanzenbase von zum Theil sehr auffallenden Eigenschaften zu entdecken.

Das alkalische Extract der Wurzel wird mit Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht worden ist, oft ausgekocht, und die saure geklärte Flüssigkeit mit einer Auflösung von reinem kohlensauren Natron präcipitirt. Es ist nothwendig, daß das kohlensaure Natron frei von jeder Einmischung von schwefelsaurem Natron sey. Der Niederschlag wird in Alkohol gelöst, die Auflösung durch Kohle entfärbt, und durch Destillation der Alkohol beinahe, aber nicht gänzlich aus derselben abgeschieden. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Diese wird ausgepresst; durch Auspressen kann der größte Theil des

nicht krystallisirbaren Veratrins entfernt werden. Wird der ausgepresste Kuchen nochmals mit Spiritus angefeuchtet und ausgepresst, so erhält man die neue Base ziemlich rein.

Die ausgepresste Flüssigkeit enthält beide Basen, die neue nämlich und Veratrin. Um beide von einander zu trennen, verdampft man die Flüssigkeit zur Trockniss, und kocht den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Die neue Base bildet ein sehr schwerlösliches Salz mit Schwefelsäure, das beim Erkalten niederschlägt, während schwefelsaures Veratrin aufgelöst bleibt. Die Behandlung mit Schwefelsäure wird mit dem Rückstande noch einmal wiederholt. Durch Kochen mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt man die schwefelsaure schwerlösliche Verbindung der neuen Base.

Der passendste Name für die neue Base wäre vielleicht Veratrin, wenn man das bisher so genannte Veratrin Sabadillin nennen möchte, weil es im Sabadillsaamen vorkommt, der nichts von der neuen Base enthält. Der Name Veratrin ist aber zu allgemein für die Base von Sabadillsaamen angenommen, daß es Unrecht wäre diesen Namen zu ändern. Helleborin darf man die neue Base wohl nicht nennen, weil dadurch die Verwirrung, die jetzt schon zwischen Helleborus und Veratrum herrscht, noch vermehrt werden könnte, und es auch möglich ist, daß man in einigen Species von Helleborus eine eigene Base auffinden könnte. Ich habe den neuen Stoff *Jervin* genannt, weil Caspar Bauhin in seiner *Pinax Theatri botanici*, p. 186, anführt, daß die Spanier das Gift aus dem *Helleborus albus de Balastera* oder *de Jerva* nannten.

Das Jervin hat einige recht ausgezeichnete Eigenschaften. Die ausgezeichnetste ist, daß es mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure Verbindungen bildet, welche im Wasser sehr schwerlöslich

sind. Die Verbindung mit Schwefelsäure ist von diesen die schwerlöslichste. Durch überschüssige Säuren werden die schwerlöslichen Salze nicht bedeutend löslicher. Kocht man indessen die schwefelsaure Verbindung mit vielem Wasser, so wird sie gelöst; beim Erkalten scheidet sie sich indessen wieder aus. Essigsäure und Phosphorsäure bilden mit dieser Base im Wasser leichtlösliche Verbindungen; aus der Auflösung derselben wird die Base durch Zusatz der genannten drei mineralischen Säuren gefällt. Durch Alkohol werden die schwerlöslichen Salze der Base gelöst; doch ist auch die Löslichkeit in Alkohol nicht so groß, wie bei den Salzen der übrigen organischen Basen. Dafs die schwerlöslichen Verbindungen der Base, namentlich die mit Schwefelsäure, durch Kochen mit kohlensauren Alkalien zerlegt werden, ist schon oben angeführt worden.

III. *Ueber die Oenanthsäure und den Oenanthsäure-Aether; von J. Liebig und Pelouze.*

Es ist zur Genüge bekannt, dafs eine Mischung von Wasser mit Alkohol in dem Verhältnifs, wie in den Weinen, so gut wie keinen Geruch besitzt; man bemerkt im höchsten Fall einen sehr schwach geistigen Geruch, während man mit der allergrößten Leichtigkeit unterscheiden kann, ob in einer leeren Flasche, in welcher kaum noch ein Tropfen Flüssigkeit enthalten ist, Wein enthalten war oder nicht.

Dieser charakteristische Geruch, der allen Weinen im höheren oder geringeren Grade eigen ist, gehört einer eigenthümlichen Substanz an, welche die Form und alle Eigenschaften eines ätherischen Oels besitzt. Was man im gewöhnlichen Leben die *Blume*, das *Aroma*,

Bouquet der Weine nennt, wird bekanntlich durch den Geruch nicht erkannt; dieser aromatische Stoff darf mit der Substanz, welche den Gegenstand der folgenden Notiz ausmacht, nicht verwechselt werden, denn er ist, nach dem was man darüber weiß, nicht flüchtig, in allen Weinen verschieden und in den meisten Weinen fehlend.

Wenn große Quantitäten Wein destillirt werden, so erhält man zu Ende der Destillation geringe Mengen einer öligen Flüssigkeit; man erhält die nämliche Substanz bei der Destillation der Weinhefe, und zwar aus der sogenannten Unterhefe, die sich aus dem Wein, nach vorangegangener Gährung, auf dem unteren Theil der Lagerfässer absetzt.

Man zieht aus dieser Weinhefe, das heißt aus dem Weine, der mit Ferment gemengt ist, durch Destillation derselben zur Bereitung des sogenannten Hefenbranntweins, noch einen gewissen Vortheil; Weingeist und die oben erwähnte ölartige Flüssigkeit sind die Producte dieser Destillation. Die Weinhefe wird, ihrer breiartigen Beschaffenheit halber, mit ihrem halben Volumen Wasser gemengt auf freiem Feuer destillirt; eine Operation, welche, um das Anbrennen zu verhüten, viele Vorsicht erfordert. Das Destillat, d. h. der erhaltene Branntwein, zeigt 15° Cartier; er wird zum zweiten Male destillirt, um ihn von 22° Stärke zu erhalten, und zu Ende dieser zweiten Destillation, wenn der Branntwein 15° zeigt, fängt das Oel an sich zu zeigen. Auf 10,000 Kilogramm des Destillats erhält man ein Kilogramm Oel, so daß man annehmen kann, daß es $\frac{1}{1000}$ des Weins ausmacht. Hr. Delechamps hatte die Güte, uns die eben angeführten Notizen über die Darstellung des ätherischen Oels der Weine zu geben, und eine hinreichende Quantität dieses seltenen Products zu einer vollständigen Untersuchung zu unserer Disposition zu stellen.

Der Geschmack des rohen Oels ist scharf, es ist meistens farblos, zuweilen grün gefärbt. Diese Farbe rührt

von Kupferoxyd her, sie verschwindet durch Säuren sogleich, und die Reactionen mit Schwefelwasserstoff, Blutlaugensalz etc. lassen nicht den mindesten Zweifel über die Anwesenheit des Kupfers in dem grünen Oele; bei der Rectification des grünen Oels erhält man es farblos, obwohl noch nicht völlig rein.

Wir sind genöthigt, um den Weg, welcher zur Reinhaltung dieses Oeles eingeschlagen werden muß, verständlich zu machen, der Darlegung unserer analytischen Versuche vorzugreifen.

Das ätherische Oel der Weine enthält eine beträchtliche Quantität Sauerstoff; seine Constitution ist aber von der der bekannten sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sehr verschieden.

Dieses Weinöl ist eine Verbindung von einer besonderen neuen Säure, ähnlich den fetten Säuren, mit Aether, vollkommen gleich den bekannten zusammengesetzten Aetherarten; es ist das erste Beispiel eines Aethers, welcher, im Wasser unlöslich, ohne Mitwirkung des Chemikers, in dem Acte der Weingährung gebildet wird. Seine Eigenschaften, den ätherischen Oelen so ähnlich, müssen, wie wir glauben, über diese Klasse organischer Verbindungen, von dem besonderen Gesichtspunkte aus studirt, auf welchen sie uns stellen, einiges Licht verbreiten. Wir haben die Säure *Oenanthsäure* genannt, und ihre Verbindung mit Aether muß deshalb mit dem entsprechenden Namen *Oenanthäther* oder *Oenanthsäure-Aether* belegt werden.

Oenanthsäure-Aether.

Der rohe Aether ist gemengt mit wechselnden Verhältnissen von freier Säure; er ist flüchtiger als die Säure, und man kann ihn einigermaßen rein durch Rectification erhalten, wenn man sich begnügt, das erste Viertel des Destillats allein aufzufangen. Völlig rein erhält man ihn nur durch anhaltendes Schütteln und Erwärmen mit ei-

ner Auflösung von kohlensaurem Natron; die freie Säure löst sich in dem kohlensauren Natron auf, während der Aether davon nicht verändert wird. Diese Mischung ist milchähnlich trübe, und klärt sich auch bei langem Stehen nicht; wenn sie aber zum Kochen erhitzt wird, so scheidet sich der Aether leicht auf der Oberfläche schwimmend ab, und kann von der wässrigen Flüssigkeit abgenommen werden. Durch bloße Digestion mit groben Stücken von Chlorcalcium, welches in dem Aether unlöslich ist, kann man ihn von etwas anhängendem Wasser und Alkohol vollkommen befreien.

Der auf diese Weise gereinigte Aether ist dünnflüssig, von der Beschaffenheit wie Pfeffermünzöl, farblos, von starkem, in großer Nähe betäubendem Weingeruch und scharfem unangenehmen Geschmack. Er ist in Aether, in Weingeist, selbst in sehr verdünntem, sehr löslich, wird vom Wasser nicht bemerklich aufgenommen; sein specifisches Gewicht ist 0,862. — Seine Flüchtigkeit ist sehr gering; wenn man ihn mit Wasser destillirt, so gehen mit etwa 1 Pfund Wasserdampf 6 Grm. Aether über. Er siedet zwischen 225° bis 230° C. bei 332 Linien Barometerstand.

Auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:

I.	0,360 Grm. . .	0,932 Kohlensäure	und	0,384 Wasser
II.	0,3137 - . .	0,8235 -	-	0,335 -
III.	0,258 - . .	0,672 -	-	0,280 -

Dieſs giebt für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	71,815	72,50	72,02
Wasserstoff	11,844	11,86	12,05
Sauerstoff	16,341	15,64	15,93

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

		In 100 Th.
18 At. Kohlenstoff	= 1375,86	= 72,39
36 - Wasserstoff	= 224,63	= 11,82
3 - Sauerstoff	= 300,00	= 15,79
1 At. Oenanths. Aether	1900,49	100,00

Zur Controle dieser Analyse haben wir das specifische Gewicht des Oenanthsäure-Aethers bestimmt:

Gewicht der mit Luft erfüllten Kugel bei 12° 10,221 Grm.

Gewicht der mit Dampf erfüllten Kugel 10,578 -

Temperatur des Dampfes 292° C.

Barometerstand 330 Linien.

Aus diesen Daten berechnet sich das Gewicht von 1000 C.C. Dampf bei 0° und 336 Lin. Bar. zu 13,651 Grm., und das specifische Gewicht des Dampfes zu 10,508.

18 Vol. Kohlenstoff wiegen 15,17022

36 - Wasserstoff - 2,47680

3 - Sauerstoff - 3,30678

Berechnetes spec. Gewicht $\frac{20,95380}{2} = 10,4769.$

Die Uebereinstimmung zwischen der Theorie und dem Versuch läßt über die Richtigkeit der Analyse keinen Zweifel zu.

Dieser Aether wird durch fixe Alkalien sogleich zerlegt, durch kohlen saure erleidet er keine bemerkbare Veränderung; eben so wenig wird er zersetzt, wenn man ihn mit flüssigem Ammoniak digerirt, oder in dem wasserfreien Gase dieses Alkalis erhitzt.

Beim Kochen mit einer Auflösung von ätzendem Kali verschwindet er nach einigen Augenblicken. Man erhält, wenn dieser Versuch in einem Destillirapparate angestellt wird, eine reichliche Quantität Alkohol, und die wässrige Flüssigkeit enthält eine in Wasser sehr lösliche Verbindung der Oenanthsäure mit dem Alkali. Setzt man der letzteren verdünnte Schwefelsäure zu, so wird

die Oenanthsäure sogleich und vollständig abgeschieden, und begiebt sich in Gestalt eines geruchlosen Oels auf die Oberfläche der Flüssigkeit.

Oenanthsäure.

Die aus ihrer Verbindung mit Alkalien mit Schwefelsäure abgeschiedene Oenanthsäure wird mit heissem Wasser aufs sorgfältigste gewaschen und von anhängendem Wasser entweder durch Berührung mit groben Stücken Chlorecalcium in der Kälte, oder durch Aussetzen im luftleeren Raume über Schwefelsäure, von aller anhängenden Feuchtigkeit befreit.

In diesem Zustande hat man Oenanthsäure-*Hydrat*. Bei 13°,2 ist sie blendend weiß, butterartig weich; über dieser Temperatur schmilzt sie zu einem farblosen Oel. Sie ist geruchlos und geschmacklos, röthet Lackmus, löst sich in kohlen-sauren und ätzenden Alkalien mit Leichtigkeit auf, und bildet, wie alle fette Säuren, zwei Reihen von Salzen, saure ohne bemerkbare Reaction, und neutrale von alkalischer Reaction. Sie löst sich in Aether und Alkohol mit Leichtigkeit auf.

Wenn man eine Auflösung der Säure mit Kali versetzt, so dafs weder eine saure noch alkalische Reaction bemerkbar ist, so gesteht die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln, die, getrocknet, ein seidenartiges Ansehen besitzen; diefs ist das saure önanthsaure Kali.

Löst man Oenanthsäure kochend in kohlen-saurem Natron auf, dampft die Flüssigkeit zur Trockne ab, und digerirt den trocknen Rückstand mit Alkohol, so löst sich neutrales önanthsaures Natron, unter Rücklassung des überschüssigen kohlen-sauren Natrons, auf, und die Flüssigkeit gesteht nach dem Erkalten zu einer gallertartigen, halb durchscheinenden Masse.

Bringt man etwas Oenanthsäure in der Kälte mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd zusammen, so bil-

bilden sich sogleich weisse dicke Flocken eines unauf-
löslichen Salzes; dieselbe Zersetzung erfährt das essig-
saure Kupferoxyd. Diese Salze sind saure Salze, in Was-
ser leicht schmelzbar und unlöslich, leichtlöslich in Wein-
geist, und aus einer gesättigten heissen Auflösung krystal-
lisirend.

Auf diesem Wege ist es aber schwer, diese Salze
wegen anhängender Säure völlig rein zu erhalten; wäscht
man sie mit Alkohol, so geht schon eine Zersetzung in
ein übersaures und in ein basisches Salz vor sich.

Wir haben uns Mühe gegeben, aus der Analyse
einiger anderen Salze das Atomgewicht der Säure zu
bestimmen; allein wir würden von diesen Versuchen
kaum ein befriedigendes Resultat zu ziehen wagen, wenn
uns der mindeste Zweifel über das wahre Atomgewicht
derselben zu beseitigen bliebe. Diefs ist aber nicht der
Fall, aus der Analyse des Aethers, aus dem specifischen
Gewichte seines Dampfes, aus der Analyse der Säure,
die wir als Hydrat und im wasserfreien Zustande erhal-
ten haben, läßt sich mit Gewifsheit ihre Sättigungscapa-
cität und ihr Atomverhältnifs festsetzen.

Wir hatten nicht Zeit genug, um die Untersuchung
der Salze dieser Säure, welche, wie alle ähnliche Ver-
bindungen fetter Säuren, Schwierigkeiten darbietet, einem
anhaltenden Studium zu unterwerfen, diefs mufs einer
späteren Arbeit vorbehalten werden; wir begnügen uns,
die Resultate in der Reihenfolge anzugeben, wie wir sie
erhalten haben.

Neutrales önanthsaures Natron wurde mit essigsau-
rem Kupferoxyd, salpetersaurem Silberoxyd, essigsauerm
Bleioxyd gefällt, die Niederschläge sorgfältig ausgewa-
schen, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrock-
net, und die Basis auf die gewöhnliche Art bestimmt.

0,2860 Kupfersalz lieferten 0,0785 Oxyd

0,405 - - - 0,101 -

Die erste Analyse giebt als Atomgewicht die Zahl

1438, . . . , die andere 1420, Wir betrachten beide als diejenigen Zahlen, welche dem wahren Atomgewicht am nächsten kommen.

0,368 Bleisalz lieferten 0,143 Metall

0,380 - - - - - 0,150 -

Aus der ersten Analyse ergibt sich für das Atomgewicht der Säure die Zahl 2098, . . . , aus der andern 2044,

0,251 Silbersalz lieferten 0,089 Metall

0,296 - - - - - 0,106 -

Aus der ersten Analyse erhält man die Zahl 2342, . . . , aus der andern 2301,

Wenn man erwägt, daß diese önanthsauren Salze aus dem nämlichen Natronsalz mit neutralen Auflösungen der andern Metallsalze dargestellt wurden, so kann man nicht den geringsten Zweifel hegen, daß beide, das Silber- und Bleisalz, in welchen das Verhältniß des Oxyds zur Säure sowohl unter sich, als auch mit dem Kupfersalz differirte, Gemenge von neutralen mit sauren Salzen sind. Wenn das wahre Atomgewicht der Säure durch die Zahl 1438 ausgedrückt wird, so müssen die analysirten Blei- und Silbersalze auf 2 At. Base 3 At. Säure enthalten.

Um die leichte Zersetzbarkeit dieser Salze augenscheinlich zu machen, wollen wir noch das Verhalten des Kupfersalzes hier anführen, so wie man es erhält, wenn man eine heiße Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in Weingeist mit einer Auflösung von Oenanthsäure in derselben Flüssigkeit vermischt.

Der erhaltene Niederschlag backt in kochendem Wasser zusammen; nach dem Erkalten hat man eine harte, zerreibliche Masse. Wird sie mit kochendem Weingeist ausgezogen, so wird sie in zwei Verbindungen getrennt, von denen die eine kaum löslich in Weingeist ist und als Rückstand bleibt, während die andere

aus der heißen Auflösung nach dem Erkalten sich absetzt. Die letztere Verbindung lieferte von:

I. 0,330 Grm. Salz 0,062 Oxyd

die andere gab von:

II. 0,810 Grm. Salz 0,230 Oxyd.

Aus der ersteren Analyse ergibt sich als Mischungsgewicht die Zahl 2140, , übereinstimmend mit den obigen Blei- und Silbersalzen; aus dem andern Salze II, erhält man die Zahl 1250,, welche mit keiner der vorhergehenden stimmt.

Analyse des Oenanthsäure-Hydrats. Auf die gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten:

I. 0,420 Grm. Säure 1,057 Kohlensäure u. 0,439 Wasser

II. 0,4275 - - 1,080 dito, das Wass. ging verloren

III. 0,3535 - - 0,875 Kohlensäure u. 0,368 Wasser.

Diese Analysen geben für 100 Theile:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	69,28	69,74	68,590
Wasserstoff	11,54		11,56
Sauerstoff	19,18		19,85.

Diese Zahlen entsprechen folgender theoretischen Zusammensetzung:

	In 100 Th.
14 At. Kohlenstoff	= 1070,12 = 69,22
28 - Wasserstoff	174,71 11,39
3 - Sauerstoff	300,00 11,39

1 At. Oenanth.Hydrat 1544,83 100,00.

Wasserfreie Oenanthsäure. Das Hydrat der Oenanthsäure zerlegt sich, der Destillation unterworfen, in Wasser und in wasserfreie Säure; im Anfange geht ein Gemenge von Hydrat und Wasser über, zuletzt erhält man wasserfreie Säure. Sie fängt bei 260° zu sieden an; am Ende steigt der Siedepunkt auf 293° bis 295°, bei welcher Temperatur die Säure sich etwas färbt.

Die wasserfreie Säure besitzt, wie bemerkt, einen höheren Siedepunkt; eben so liegt der Punkt, bei welchem sie schmilzt, bei weitem höher als der Schmelzpunkt des Hydrats. Die geschmolzene wasserfreie Säure erstarrt bei 31° C.

Wir haben die wasserfreie Säure ebenfalls der Analyse unterworfen, und erhalten von:

I. 0,2595 Grm. Säure 0,6975 Kohlensäure u. 0,286 Wass.

II. 0,348 - - 0,948 - - 0,381 -

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	74,32	75,01
Wasserstoff	12,20	12,18
Sauerstoff	13,58	13,81

entsprechend der Formel:

	In 100 Th.	
14 At. Kohlenstoff	=1070,12	=74,71
26 - Wasserstoff	162,23	11,33
2 - Sauerstoff	200,00	13,96
1 At. wasserfreie Säure	1432,35	100,00.

Man sieht leicht, daß man die Zusammensetzung der wasserfreien Säure erhält, wenn man von der wasserhaltigen 1 At. Wasser, oder von der Formel, welche die Zusammensetzung des Oenanthsäure-Aethers ausdrückt, 1 At. Aether $C_{18}H_{36}O_2 - C_4H_{10}O$ abzieht. Durch diese genaue Uebereinstimmung scheint uns die Constitution der Säure festgestellt zu seyn. Nach der bekannten Zusammensetzung der wasserfreien Säure, und dem specifischen Gewichte des Aetherdampfes, enthält 1 Vol. Aether:

$\frac{1}{2}$ Vol. Oenanthsäure
 $\frac{1}{2}$ - Aether.

In Beziehung auf das Vorkommen der Säure im Wein müssen weitere Versuche entscheiden, ob sie in den Kernen der Weintrauben, oder in dem Saft von

letzteren in der Form eines Salzes mit alkalischer Basis enthalten ist. Es ist möglich und wahrscheinlich, daß sich der Oenanthsäure-Aether erst bei dem Lagern der Weine, und nicht gleich vom Anfange an, während der Gährung, bildet. Der ungleich stärkere Geruch der alten Weine, so wie ihre in gewissem Sinne ölige Beschaffenheit, kann übrigens auch durch die bei jedesmaligem Auffüllen sich mehrende Quantität von Oenanthsäure-Aether hervorgebracht seyn. Keinesfalls wird in irgend einem Weine die Oenanthsäure als Bestandtheil fehlen, und es ist zu untersuchen, ob der Aether nicht eine besondere Wirkung auf den Organismus ausübt, welcher die berauschende Eigenschaft des Weingeistes vermehrt. Der Gehalt der Weine an dem Oenanthsäure-Aether unterscheidet von nun an auch chemisch diese Flüssigkeit von andern gegohrenen Pflanzensäften, und man kann sich der Hoffnung hingeben, daß nach und nach auch die noch feineren Unterschiede der verschiedenen Weinsorten, die sich bis jetzt noch, unstreitig ihrer geringen Menge halber, der Untersuchung entzogen haben, von dem Chemiker werden darstellen lassen.

Es ist uns gelungen, aus der Oenanthsäure reinen Oenanthsäure-Aether wieder darzustellen. Wenn man 5 Theile ätherschwefelsaures Kali mit 1 Theil Oenanthsäure-Hydrat erwärmt, so schmilzt das Gemisch zusammen; bis auf 150° erhitzt, scheidet sich auf der Oberfläche eine ölähnliche Flüssigkeit ab, welche ein Gemenge von neugebildetem Aether mit überschüssiger Säure ist. Wird die ölähnliche Schicht abgenommen und mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron erwärmt, so löst sich die vorhandene Säure auf, und der übrigbleibende Aether ist ganz rein; mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd geschüttelt, sammelt er sich mit seinem leicht erkennbaren Geruch wieder auf der Oberfläche, ohne im Geringsten weiße Flocken von Oenanthsaurem Bleioxyd zu bilden.

IV. Ueber das Oel der aus Getraide destillirten Getränke; von G. J. Mulder.

Die Untersuchungen von Liebig und Pelouze über den Oenanthsäure-Aether ¹⁾ scheinen zu der Vermuthung zu führen, daß das ätherische Oel der aus Getraide destillirten geistigen Getränke demjenigen gleich komme, welches man bei der Destillation des eigentlichen Branntweins erhält. Diese Vermuthung habe ich wirklich bestätigt gefunden.

Bei erster Destillation der Flüssigkeit aus gegohrenem Getraide bleibt in dem Apparat, durch welchen die überdestillirte schwache Flüssigkeit gegangen ist, eine dunkelbraune, fette und übelriechende Substanz zurück, die nach einer abermaligen Destillation grünlich ist, von Kupfergehalt.

Destillirt man diese fettige Substanz mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Natron, so bekommt man auf dem Wasser in der Vorlage ein Oel in ganz geringer Menge, von dem schon Buchner gesprochen hat (Repert. Bd. 31); durch abermalige Destillation über eine schwache Lösung von kohlensaurem Natron, und durch sorgfältiges Trocknen über Chlorcalcium, erhält man dasselbe rein.

Dieses Oel ist hell grüngelb, sehr durchdringend von Geruch und scharf von Geschmack. Von kohlen-sauren Alkalien wird es nicht verändert, von ätzenden aber zersetzt und eine fette Säure daraus abgeschieden, welche der Oenanthsäure gleich kommt. Diese Säure läßt sich aus dem Alkali, mit dem das rohe Oel destillirt worden, durch Schwefelsäure absondern. Von Alkohol

1) *Annal. de chim. et de phys.* Oct. 1806. (Siehe den vorhergehenden Aufsatz. P.)

und Aether wird das Oel aufgelöst; sein specifisches Gewicht bei 15° C. ist 0,8854. Für sich destillirt, wird es zum Theil zersetzt.

I. 0,2154 vom roh. Oel gab, bei d. Analyse 0,601 Kohlens.

II. 0,206 gaben 0,211 Wasser.

III. 0,224 - 0,620 Kohlensäure und 0,230 Wasser

IV. 0,2438 - 0,676 - - 0,250 -

Darnach enthält es in 100:

	I. und II.	III.	IV.
Kohlenstoff	77,150	76,534	76,629
Wasserstoff	11,381	11,409	11,393
Sauerstoff	11,469	12,057	11,978.

Die Zusammensetzung kann also ausgedrückt werden durch:

	Atome.		
Kohlenstoff	60	4586,220	77,11
Wasserstoff	106	661,419	11,13
Sauerstoff	7	700,000	11,76
		<hr/>	<hr/>
		5247,639	100,00.

Dieses rohe Oel ist indess eine Verbindung zweier Oele, welche durch Destillation über Aetzkali getrennt werden können; wenigstens wird eins derselben dadurch ausgetrieben. Durch wiederholtes Abziehen über Aetzkali bekommt man in der Vorlage ein eigenes Oel, welches einen vom rohen Oel ganz verschiedenen, dem Phellandrium einigermaßen gleichkommenden Geruch besitzt. Dieser Geruch ist indess sehr durchdringend, der Geschmack scharf, die Farbe hell grüngelb. Auch dieses Oel kann für sich nicht ohne Zersetzung destillirt werden.

Dieses Oel bekommt man unter zweierlei Gestalten. Destillirte ich das rohe Oel über eine verdünnte Kalilauge (die ein Achtel an Kali enthält), und wiederholte

diese Destillation, so gab es mir nach dem Trocknen über Chlorcalcium folgende Zusammensetzung:

I. 0,368 gaben 1,064 Kohlensäure und 0,360 Wasser

II. 0,165 - 0,477 - - 0,161 -

Nach wiederholter Destillation des rohen Oels über eine Kalilauge, die $\frac{1}{17}$ Kali enthält, war der Kohlengehalt etwas geringer, denn:

III. 0,276 gaben 0,788 Kohlensäure und 0,269 Wasser.

Hiernach sind in 100:

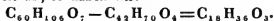
	I.	II.	III.
Kohlenstoff	79,948	79,936	78,945
Wasserstoff.	10,870	10,842	10,829
Sauerstoff	9,182	9,222	10,226.

Bei diesen Destillationen wurde das Oel von der Kalilauge nicht aufgelöst, sondern bildete fortwährend eine Schicht auf derselben.

Die Zusammensetzung des Oels schließt sich hiernach an die folgende:

	Atome.		
Kohlenstoff	42	3210,354	79,33
Wasserstoff	70	436,786	10,79
Sauerstoff	4	400,000	9,88
..		<hr/> 4047,140	<hr/> 100,00.

Ziehen wir diese Zusammensetzung von der des rohen Oels ab, so haben wir:



	Atome.		
Kohlenstoff	18	1375,866	72,39
Wasserstoff	36	224,633	11,82
Sauerstoff	3	300,000	15,79
		<hr/> 1900,499	<hr/> 100,00.

Dies ist aber die Zusammensetzung des Oenanthensäure-Aethers von Liebig und Pelouze. Durch die

Destillation des rohen Oels über Aetzkali ist dieser Aether zersetzt und Oenanthsäure gebildet worden, welche ich, wie erwähnt, durch Schwefelsäure von dem Kali abgesondert habe.

Diese fette Säure, durch Wasser gereinigt und aus Alkohol krystallisirt, wurde getrocknet und darauf zerlegt.

0,550 gaben 1,476 Kohlensäure und 0,571 Wasser, oder in 100:

Kohlenstoff	74,187
Wasserstoff	11,515
Sauerstoff	14,298.

Es ist also Oenanthsäure.

Wird bei der Destillation des rohen oder des letzteren Oels die Kalilauge concentrirt angewandt, so löst sich das Oel ganz in Kali auf, zu einer klaren, nicht braunen Flüssigkeit. Destillirt man aber die Kalilauge, nach Hinzufügung von Wasser, so geht erst Alkohol und dann ein flüchtiges Oel über, das ähnlich aber stärker als das angewandte riecht und von dickflüssiger Consistenz ist. Nach Trocknung über Chlorcalcium wurde es zerlegt.

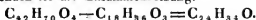
I.	0,119	gaben	0,366	Kohlensäure	und	0,110	Wasser
II.	0,112	-	0,344	-			
III.	0,184	-		-	0,170	-	
IV.	0,199	-	0,617	-	0,185	-	

I., II. und III. wurden bei Destillation des rohen Oels erhalten mit einer Kalilauge, die $\frac{1}{4}$ Kali enthielt; IV. bekam man bei Destillation des S. 584 erwähnten Oels mit einer Kalilauge, bestehend aus $\frac{1}{2}$ Kali.

Nach Obigem sind in 100:

	I.	II. und III.	IV.
Kohlenstoff	85,060	84,927	85,731
Wasserstoff	10,270	10,266	10,329
Sauerstoff	4,670	4,807	3,940.

Hienach ist die Zusammensetzung:



Atome.

Kohlenstoff	24	1834,488	85,46
Wasserstoff	34	212,153	9,88
Sauerstoff	1	100,000	4,66
		<hr/> 2146,641	<hr/> 100,00.

Durch eine stärkere Kalilauge wird dieses Oel in eine braune feste Substanz verwandelt und ganz zersetzt.

Destillirt man das rohe Oel, so kocht es bei 281° C., wird aber schon bei 150° C. braun. Das überdestillirte Oel hat den Geruch der fetten Säure, wenn es durch Destillation über kohlelsauren Natron gereinigt worden.

Dieses überdestillirte Oel wurde zerlegt:

- I., 0,429 gaben 1,172 Kohlensäure und 0,441 Wasser
 II. 0,3226 - 0,885 - - 0,337 -

Es enthält also in 100:

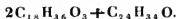
	I.	II.
Kohlenstoff	75,541	75,855
Wasserstoff	11,422	11,607
Sauerstoff	13,037	12,538.

Bei der Destillation ist also ein Viertel des letzteren Oels zersetzt worden. Durch wiederholte Destillation bringt man das rohe Oel in seiner Zusammensetzung dem Oenanthsäure-Aether näher.

Das rohe Fuselöl von Malzbranntwein besteht also aus zwei ätherischen Oelen, aus Oepanthsäure-Aether und einem eignen Oel, welches ich *Oleum siticum* ¹⁾ nennen will, von *σῖτος frumentum*. Ich vermag nicht zu bestimmen, ob es ein Product der Gährung oder ein Bestandtheil des Getraides sey.

1) Wäre wohl durch: *Kornöl* zu übersetzen.

Die Formel für das rohe Oel des Malzbranntweins ist also:



Obgleich ich nicht im Stande war, die Resultate dieser Analyse zu controliren, da sich auch das Oleum siticum nicht ohne Zersetzung in Dampf umwandeln läßt, so ist die Zusammensetzung dieser Oele doch durch die genannte correspondirende Analyse zur Genüge bestätigt.

Was nach dem Abdestilliren von dem rohen Oel in der Retorte zurückgeblieben ist (S. 582), enthält neben der fetten Säure und dem überschüssigen kohlensauren Natron auch Kupferoxyd. Diefs Gemenge mit Wasser ausgekocht, filtrirt und die Flüssigkeit mit Schwefelsäure gesättigt, giebt auf der Oberfläche eine Lage Fettstoff. Dieser mit Wasser abgespült und in Alkohol gelöst, zeigt sich beim Verdunsten in dreierlei Gestalten. Geschieht die Verdunstung schnell, so bekommt man einen butterartigen Stoff, welcher ein Monohydrat von Oenanthsäure ist. Geschieht die Verdunstung sehr langsam, aus einem hohen Cylinderglase, so bekommt man obenauf eine Lage eines klaren Oels, und unten an dieser Lage bilden sich Krystalle, denen beim Niedersinken andere folgen. Diese Krystalle sind wasserfreie Oenanthsäure; das Oel ist ein Bihydrat derselben.

Besagte Krystalle wurden über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet und dann analysirt.

I.	0,372	gaben	1,002	Kohlensäure	und	0,400	Wasser
II.	0,220	-	0,589	-	-	0,228	-
III.	0,520					0,555	-

Diefs giebt in 100:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	74,479	74,029	
Wasserstoff	11,918	11,515	11,858
Sauerstoff	13,573	14,456	

oder:

	Atome.		
Kohlenstoff	14	1072,12	74,71
Wasserstoff	26	162,23	11,33
Sauerstoff	2	200,00	13,96
		<hr/> 1434,35	<hr/> 100,00.

Die Krystalle sind daher wasserfreie Oenanthsäure.

0,728 derselben eine Stunde lang in einem Strome Ammoniakgas erhalten, nahmen um 0,025 an Gewicht zu. Darnach würde das Atomgewicht der Säure seyn:

$$3122,1 \times \frac{1}{2} = 1561,0.$$

Mit kohlensaurem Natron gekocht, wird die fette Säure unter Austreibung von Kohlensäure aufgelöst. Durch Hinzufügung von Alkohol löst man das önanthsaure Natron auf, welches beim Filtriren eine sehr klare Auflösung, und bei sehr langsamer Erkaltung schöne silberweiße glänzende Nadeln giebt.

Zu einer Auflösung von önanthsaurem Natron in Alkohol fügte ich neutrales salpetersaures Silberoxyd. Es schlug sich ein Silbersalz nieder, welches mit Wasser abgewaschen, über Schwefelsäure im luftleeren Raum getrocknet und analysirt wurde.

1,222 dieses Silbersalzes gaben 2,303 Kohlensäure und
0,890 Wasser

1,228 dito gaben 0,333 Silber.

Darnach ist die Atomenzahl = 3541,6, und die Zusammensetzung in 100:

Kohlenstoff	73,733
Wasserstoff	11,411
Sauerstoff	14,856.

Durch Hinzufügung von essigsaurem Kupferoxyd oder essigsaurem Bleioxyd zur erwähnten Auflösung des önanthsauren Natrons erhielt ich ein Kupfer- oder Bleisalz gefällig.

1,969 des Kupfersalzes gaben 0,242 Kupferoxyd, woraus das Atomgewicht der Säure = 3537,5.

2,493 des Bleisalzes gaben 0,676 Bleioxyd und 0,175 Blei; darnach ist das Atomgewicht der Säure = 2631,6.

Eine andere Auflösung des önanthsauren Natrons mit salpetersaurem Silberoxyd. gefällt, gab ein von dem obigen verschiedenes Silbersalz. 0,307 desselben verbrannt, gaben nämlich 0,113 Silber, wornach das Atomgewicht der Säure = 2220,4.

Aus der Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der fetten Säure des Getraidebranntweins mit der des eigentlichen Branntweins ergibt sich, daß auch die Salze der erst genannten Säure derselben Modification ausgesetzt sind, welche Liebig und Pelouze gefunden haben.

Von den Salzen der Getraide-Säure gaben nämlich:

erstes Silbersalz	$3541,6 \times 2\frac{1}{2} = 1416,6$
zweites Silbersalz	$2220,4 \times \frac{3}{2} = 1480,3$
Bleisalz	$2631,6 \times \frac{1}{2} = 1315,8$
Kupfersalz	$3537,5 \times 2\frac{1}{2} = 1415,0$

Ein neutrales önanthsaures Salz habe ich nicht bekommen können.

Das fette Oel, welches bei sehr langsamer Verdunstung aus dem Alkohol erhalten wird (S. 587), ist durchsichtig, farblos, und bei 12° C. von 0,881 spec. Gewicht. Es liefert ein interessantes Beispiel von einer sehr lockern chemischen Verbindung des Wassers mit einem Fettstoff. Durch gelinde Erwärmung wird das Wasser ausgetrieben, und die wasserfreie Säure bleibt zurück. Chlorcalcium bildet auch Krystalle von wasserfreier Säure, und bei einem Ueberschuß desselben wird das Oel ganz darin umgewandelt. Selbst dann, wenn man eine Platte von wasserfreier Säure hineinbringt, zersetzt man das Oel in Krystalle von wasserfreier Önanthensäure und in Wasser, auf welchem diese Krystalle schwimmen.

Diefs Oel bekommt man ebenfalls, wenn man den rohen kupferhaltigen Fettstoff, so wie er aus der Malzbranntwein-Brennerei genommen wird, in einer Retorte erhitzt. Erst wird Wasser mit dem rohen Fuselöl ausgetrieben, dann das fette Oel und endlich die fette Säure, entweder als Monohydrat, oder wasserfrei, oder als ein Gemisch beider.

Das Oel wurde zerlegt:

- I. 0,262 von dem bei der Krystallisation der wasserfreien Säure erhaltenen Oele gaben 0,606 Kohlensäure und 0,263 Wasser.
 - II. 0,300 von dem bei der Sublimation erhaltenen Oele gaben 0,704 Kohlensäure und 0,300 Wasser.
- Darnach enthält es in 100:

	I.	II.
Kohlenstoff	63,956	64,887
Wasserstoff	11,154	11,111
Sauerstoff	24,890	24,112

und hat also die Zusammensetzung:

Kohlenstoff	14	1070,12	64,57
Wasserstoff	30	187,19	11,29
Sauerstoff	4	400,00	24,14
		<hr/>	<hr/>
		1657,31	100,00.

Diefs Oel ist also ein Bihydrat von Oenanthsäure. Eine Reinigung von dem Wasser oder der wasserfreien Säure kann man, ohne es zu zersetzen, mit ihm nicht vornehmen.

Die sublimirte feste Säure in Alkohol aufgelöst, giebt die nämlichen Salze, welche Liebig und Pelouze gefunden haben. Als ich einer alkoholischen Lösung der Säure salpetersaures Silberoxyd hinzufügte, schlug sich ein Salz nieder, das mir folgende Resultate lieferte.

1,339 gaben 0,157 Silber, wornach das Atomgewicht $= 10077 \times \frac{1}{7} = 1439,6$. Es ist also ein Salz von ungewöhnlicher Verbindung.

1,106 hievon gaben bei der Analyse 2,597: Kohlensäure und 1,012 Wasser. Diefs giebt in 100:

Kohlenstoff 74,272

Wasserstoff 11,631

Sauerstoff 14,097.

Eine Auflösung dieser sublimirten Säure, mit kohlen-saurem Natron gesättigt, gab, wie die Auflösung der freien Säure in Alkohol mit salpetersaurem Silberoxyd, ein Salz, welches eine dem vorigen gleiche Zusammensetzung hatte. Denn 0,570 desselben gaben 0,216 Silber, wornach das Atomgewicht der sublimirten Säure $= 2115 \times \frac{2}{3} = 1410$.

Vorhin sagte ich, dafs durch schnelles Abdunsten einer alkoholischen Auflösung der fetten Säure das Monohydrat von Oenanthsäure aus dem Fuselstoffe des Kornbranntweins erhalten werde. Dieses war butterartig, und sah aus wie jenes, welches durch Sublimation des schwarzen kupferhaltigen Stoffs gewonnen ward, und zwar in dem Moment, als in die Vorlage etwas von dem Bihydrat überging.

I. 0,200 der aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Säure gaben 0,503 Kohlensäure und 0,209 Wasser.

II. 0,565 der sublimirten Säure gaben 1,428 Kohlensäure und 0,595 Wasser.

Diefs macht in 100:

	I.	II.
Kohlenstoff	69,541	69,886
Wasserstoff	11,611	11,701
Sauerstoff	18,848	18,413

wornach also die Zusammensetzung ist:

	Atome.		
Kohlenstoff	14	1070,12	69,27
Wasserstoff	28	174,71	11,39
Sauerstoff	3	300,00	19,34
		<hr/> 1544,84	<hr/> 100,00.

Folglich ist dieser Stoff ein Monohydrat von Oenanthsäure.

Wenn man das Sublimat, welches sich ansetzt, wenn kein fettes Oel mehr ausgetrieben wird, sammelt, so bekommt man einen Körper, der mehr Festigkeit hat als letztgenanntes. Derselbe ist eine Verbindung von 1 At. wasserfreier Säure mit 1 At. Monohydrat. Als derselbe über Schwefelsäure getrocknet und darauf analysirt wurde, lieferte er folgende Resultate:

- I. 0,594 gaben 1,561 Kohlensäure und 0,652 Wasser
 II. 0,520 - 1,365 - - 0,555 -

Dies giebt in 100:

	I.	II.
Kohlenstoff	72,665	72,584
Wasserstoff	12,196	11,858
Sauerstoff	15,137	15,558.

Nur am Schlusse der Sublimation dieses rohen Fuselstoffs habe ich wasserfreie Säure sublimiren können, und zwar erst dann, als durch stärkere und schnellere Erhitzung zu Anfange das Wasser rasch ausgetrieben war.

Aus diesen Versuchen folgt, dafs die schöne Entdeckung von Liebig und Pelouze auch über den Malzbranntwein oder den aus Getraide destillirten Weingeist Licht verbreitet, und dafs vermuthlich der Oenanthsäure-Aether bei allen Weingährungen gebildet wird. — Im Branntwein fanden Liebig und Pelouze kein beigemischtes Oel, indem in dem Getraidespiritus ein eigenes Oel enthalten ist. Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins wür-

würde, nach Dumas, aus $C_3H_{12}O$ zusammengesetzt seyn ¹⁾).

Den Gehalt des Branntweins und Malzbranntweins an Oenanthsäure-Aether und Oenanthsäure kann man durch ätzendes und kohlensaures Natron ganz leicht bestimmen. Man destillirt die Flüssigkeit mit dieser Substanz und fügt Schwefelsäure zu dem Rückstande, filtrirt, und berechnet aus dem Atomverhalten des Aethers, der Säure und des Oleum siticum die Quantitäten.

5 Kilogramm. Malzbranntwein wurden mit 30 Grm. kohlensauren Natrons destillirt. Nachdem die Hälfte übergetrieben worden, wurde diese wieder in die Retorte gethan und abermals destillirt. Nach Filtration des Rückstandes, Hinzufügung von Schwefelsäure und Sammlung des Fettes auf einem Filtrum, blieb an Oenanthsäure zurück 0,155 Grm. — Eine Wiederholung des Versuchs gab 0,140 Grm. Oenanthsäure.

5 Kilogramm. Malzbranntwein mit 10 Grm. Aetznatron destillirt, gaben 0,189 Grm. Oenanthsäure, bei Wiederholung des Versuchs 0,182.

Es sind also in 1000 Th. Malzbranntwein:

Oenanthsäure, Versuch	I.	0,031
- - -	II.	0,028
Oenantbäther -	I.	0,009
- - -	II.	0,009
Ol. siticum -	I.	0,005
- - -	II.	0,005

Diese Versuche mit 5 Kilogramm. französischen Branntweins wiederholt, gaben:

Oenanthsäure durch kohlensaures Natron	0,056
- - - ätzendes Natron	0,093.

In 1000 Th. Franzbranntwein sind also:

Oenanthsäure	0,011
Oenantbäther	0,007.

Rotterdam, Mai 1837.

1) Annalen, Bd. XXXIV S. 335.

V. *Neue Darstellung des Chromalauns;*
von R. F. Marchand.

Löst man saures chromsaures Kali in heisser Chlorwasserstoffsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten die von Hru. Peligot entdeckte Verbindung von Chromsäure mit Chlorkalium aus der Flüssigkeit heraus, während in der Mutterlauge etwas Chlorkalium und Chromchlorid zurückbleibt. Nimmt man statt des zweifach chromsauren Salzes die neutrale Verbindung, so verschwindet das chromsaure Chlorkalium gänzlich, und man erhält nun ein Gemenge von Chromchlorid und Chlorkalium, welches letztere aus der Flüssigkeit ganz rein herauskrystallisirt. — Setzt man zu der Chlorwasserstoffsäure ungefähr ein Achtel ihres Gewichtes an Schwefelsäure, so verwandelt sich die Hälfte der Chromsäure in Chromoxyd, das sich mit der Schwefelsäure und dem gebildeten schwefelsauren Kali zu dem Doppelsalze, dem Chromalaun, verbindet. Gleichzeitig bemerkt man die Bildung von Chlorkalium, welches, wenn ein Ueberschufs an Schwefelsäure vorhanden war, sich unter Entwicklung von Salzsäure in schwefelsaures Kali unändert, und von Chromsuperchlorür, das sich beim Abdampfen unter Entwicklung von Chlorgas in Chromchlorid verwandelt.

Die von Fischer angegebene Methode, den Chromalaun aus dem sauren chromsauren Kali mittelst Alkohol und Schwefelsäure zu bereiten, ist so einfach und vortheilhaft, daß das Aufsuchen einer jeden andern Bereitungsweise dadurch überflüssig gemacht wird, und die hier angegebene wird sie ebenfalls keinesweges verdrängen; doch glaube ich, daß die Bildung des Chromoxyds aus der Chromsäure auf diese Weise nicht ganz ohne theoretisches Interesse ist, wenn sie auch in der Praxis keine weitere Anwendung finden möchte. Die Erklärung der Erscheinung ist übrigens so einfach, daß sie keiner besonderen Erwähnung bedarf.

VI. *Ueber die ätherschwefelsauren Salze;
von Richard Felix Marchand.*

Vor einiger Zeit theilte ich in diesen Annalen ¹⁾ mehre Thatsachen mit, welche die Ansicht über die Zusammensetzung der Weinschwefelsäure (Aetherschwefelsäure), die Sérullas zuerst zu beweisen gesucht hat, bestätigten. Es enthält darnach diese Säure zwei Atome wasserfreie Schwefelsäure und ein Atom Aether; man hat ihr daher mit Recht den Namen Aetherschwefelsäure beigelegt. Die erwähnten Resultate waren bei einer Untersuchung der ätherschwefelsauren Salze erhalten, welche bisher nur so weit mitgetheilt worden ist, als nöthig war, um die aufgestellte Ansicht zu rechtfertigen; im Verlaufe der Zeit wurde sie weiter ausgedehnt, und wird in Nachstehendem dem Publicum in ihrer Vollständigkeit vorgelegt.

Die Aufmerksamkeit der Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, war meistentheils nur dem Barytsalze zugewendet, weil es so leicht ist, sich dasselbe in höchster Reinheit zu verschaffen; und indem man fast alle Untersuchungen nur an diese Verbindung knüpfte, unterliefs man es, sich mit den übrigen zu beschäftigen, durch welche man das erwünschte Ziel in kürzerer Zeit erreicht haben würde. Wir besitzen daher nur wenige und unvollständige Kenntnisse über diese Reihe von Salzen, ungeachtet der zahlreichen und vortrefflichen Arbeiten über die Säure, welche wir namentlich den HH. Sérullas, Liebig und Wöhler, und Magnus verdanken. Ausserdem haben die HH. Vogel, Dumas und Boullay mehre Thatsachen über die Salze selbst mitgetheilt, jener in einer eigenen, diesem Gegen-

1) Bd. XXXII S. 454.

stande gewidmeten Abhandlung, diese in ihrer berühmten gewordenen Arbeit über die Bildung des Schwefeläthers.

Die nähere Untersuchung dieser Salze führt indeß auf einige, bisher nicht beachtete Erscheinungen, welche nicht allein ein für diese Verbindungen specielles Interesse darbieten, sondern auch auf ein allgemeineres Anspruch machen können.

Die ätherschwefelsauren Salze werden sehr leicht durch Auflösen der Carbonate in freier Aetherschwefelsäure erhalten, oder, wenn ihre Basen mit der Schwefelsäure unlösliche Verbindungen bilden, in dem Gemenge von Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure, wie man es durch Vermischen des Alkohols mit Schwefelsäure bekommt. Leicht bereitet man die meisten Verbindungen durch Fällung des auf diese Weise dargestellten Baryt- oder Kalksalzes mittelst der auflöslichen Carbonate, Sulphate oder Oxalate. Alle ätherschwefelsauren Salze sind im Wasser leicht auflöslich, können also von den Niederschlägen durch Filtration bequem getrennt werden. Ist in der Auflösung noch Gyps enthalten, was stets der Fall ist, wenn man den ätherschwefelsauren Kalk durch ein schwefelsaures Salz gefällt hat, so kann man denselben entweder, wenn die Lösung nicht zu concentrirt ist, durch Kochen oder einen Zusatz von Spiritus daraus entfernen. Im ersten Falle hat man durchaus nicht so sehr eine Zersetzung des Salzes zu fürchten, wie man gemeiniglich annimmt, da die meisten, etwas verdünnten Lösungen dieser Salze sehr gut die Siedhitze vertragen, obwohl manche, z. B. das Strontiansalz, sehr leicht zersetzt werden. Im zweiten Falle muß man beachten, daß einestheils manche der ätherschwefelsauren Salze in Alkohol unlöslich sind, und durch denselben, wie das Magnesiasalz, aus den wässrigen Lösungen gefällt werden, anderentheils, daß einige von ihnen mit dem Alkohol Verbindungen eingehen, ganz nach Art der Graham'schen Alkoholate, wie das Natronsalz.

Man erhält auf diese angegebenen Arten die neutralen Verbindungen der Aetherschwefelsäure mit den Basen, in denen Ein Atom Sauerstoff der Basis sieben Atomen Sauerstoff der Säure entspricht, wie in dem Silbersalz, $2\text{S} \cdot \text{Ac} \cdot \text{Ag}$, welche Formel das wasserfreie Salz darstellt. Meist werden dieselben Verbindungen erhalten, wenn man die wasserfreie Säure durch das reine Oxyd sättigt, indem man dieses im Ueberschuß mit der wässrigen Lösung der Aetherschwefelsäure digerirt oder kocht. So ist es ganz gleich, ob man ätherschwefelsauren Baryt durch schwefelsaures Silberoxyd fällt, oder ob man das kohlen saure Silberoxyd in Aetherschwefelsäure auflöst, oder endlich, ob man dazu reines Silberoxyd anwendet; man erhält stets ein Salz, welches nach der angeführten Formel zusammengesetzt ist. Eben so verhält es sich mit dem Kupferoxyd, dem Zinkoxyd und den meisten andern Basen.

Sättigt man indessen die freie Säure einmal mit kohlen saurem Bleioxyd, und ein anderes Mal mit reinem Bleioxyd ¹⁾, so erhält man im letzteren Falle ein Salz, welches noch einmal so viel Basis enthält, als das auf dem andern Wege dargestellte, welches also, da man das erstere als ein neutrales ansehen muß, nur für ein basisches gehalten werden darf.

Wenn es nun auf diese Weise gelingt, wirklich eine basische Verbindung zu erhalten, so habe ich mich vergeblich bemüht ein saures Salz darzustellen. Aus den Auflösungen der Salze, in denen freie Säure zugegen war, schloß stets die neutrale Verbindung an, und die Säure blieb fast rein zurück. Die Zusammensetzung der wasserfreien ätherschwefelsauren Salze ist darnach so, daß, wie oben angeführt ist, die neutralen auf sieben Atome Sauerstoff in der Säure, Ein Atom Sauerstoff in der Basis und die basischen auf sieben Atome Sauerstoff in der Säure, zwei Atome Sauerstoff in Basis enthalten.

1) Man muß hiezu das Hydrat anwenden.

Die Sättigungscapacität ist daher in den neutralen Salzen 6,7. Als basisches Salz habe ich allein die Bleiverbindung kennen gelernt.

Man hat die Ansicht aufgestellt, die Aetherschwefelsäure könne als ein Salz, und ihre Salze wiederum als Doppelsalze betrachtet werden. Abgesehen von den Gründen, welche man dieser Theorie entgegensetzen kann, so schien dieselbe die Möglichkeit von Doppelsalzen (im gewöhnlichen Sinne) auszuschließen; es war daher nicht ohne Interesse, die Existenz derselben wirklich nachzuweisen, was denn auch z. B. bei dem ätherschwefelsauren Kali-Ammoniak gelang.

Mehr als alle anderen Erscheinungen, welche die ätherschwefelsauren Salze darboten, nahm das Verhältniß des chemisch gebundenen Wassers in denselben meine Aufmerksamkeit in Anspruch, und verdient auch näher betrachtet zu werden. Es ist bekannt, daß die verschiedenen Ansichten über die Constitution der Aetherschwefelsäure namentlich aus der Unsicherheit entsprangen, die Menge des Krystallisationswassers in dem Barytsalze zu bestimmen, dessen man sich vorzugsweise zu diesen Untersuchungen bediente; es war daher sehr erwünscht, eine Verbindung aufzufinden, in der man fast mit entschiedener Sicherheit kein Krystallisationswasser vermuthen durfte. Eine solche Verbindung stellte das ätherschwefelsaure Kali dar; später fand ich noch mehrere Salze, welche kein Wasser chemisch gebunden enthalten, z. B. das Strontiansalz. — Von welcher Wichtigkeit die genaue Untersuchung der Salze in Hinsicht auf das Krystallisationswasser ist, wenn es darauf ankommt, die Zusammensetzung der Säure in denselben zu bestimmen, ist allgemein bekannt, eben so wie die Schwierigkeiten, welche dieser Untersuchung entgegen treten. Wir besitzen zwar manche Mittel, das Wasser, welches nicht zur Bildung der Säure gehört, aus den Salzen zu entfernen, ohne daß diese dadurch eine we-

sentliche Zersetzung erlitten; aber bei manchen Verbindungen wenden wir dieselben theils ganz vergeblich an, theils würden sie uns, wenn wir sie zur Grundlage unserer Untersuchung machten, zu falschen Schlüssen verleiten, indem durch ihren Einfluss nur ein Theil des Wassers entfernt wird, und ein anderer zurückbleibt, dem dann sehr leicht eine unrichtige Deutung untergelegt werden könnte.

Die ätherschwefelsauren Salze sind Verbindungen, welche diese Verhältnisse in allen ihren Modificationen zeigen, und eignen sich daher sehr, die Nothwendigkeit, bei der Zerlegung einer Säure die größtmögliche Anzahl von Verbindungen zu prüfen, darzustellen.

Die Mittel, um das chemisch gebundene Wasser aus den Salzen zu entfernen, sind namentlich die Wärme, die Einwirkung der trocknen, verdünnten Luft, indem man sie in das Vacuum über Schwefelsäure bringt, und Körper, welche eine große Verwandtschaft zum Wasser haben, und die zugleich keinen Einfluss auf die Salze ausüben, z. B. in manchen Fällen Schwefelsäure, Alkohol und s. m.

Diese Mittel sind alle bei den ätherschwefelsauren Salzen von Wirkung, jedoch mit sehr verschiedenem Erfolge, und man würde sich sehr täuschen, wollte man von der Gleichartigkeit des Effects auf eine analoge Zusammensetzung schließen. Wir sehen z. B. das Kalisalz als ein wasserfreies an, und wir finden, dass es sich im Vacuum über Schwefelsäure durchaus nicht verändert. Dieselbe Erscheinung findet auch bei dem Kupfersalz und dem Silbersalz statt, und ich war daher anfangs sehr geneigt, in diesen Verbindungen ebenfalls kein Kristallwasser anzunehmen. Zu meinem Erstaunen ergab indeß die Elementaranalyse in dem ersteren vier Atome, und in dem zweiten zwei Atome Wasser. Diese Erscheinung bei dem Silbersalze war um so wichtiger, da man sehr häufig die Verbindungen der organischen Sä-

ren mit dem Silberoxyd bei den Elementaranalysen zu Grunde legt. Viele andere Salze büßen unter diesen Verhältnissen ihren ganzen Wassergehalt ein, z. B. der ätherschwefelsaure Baryt, Kalk, Natron, Blei u. s. w., so daß der Rückstand ein wasserfreies Salz darstellt, analog dem Kalisalze zusammengesetzt. Diese angeführten Salze enthalten 2 Atome chemisch gebundenes Wasser. Es ist übrigens keinesweges der Fall, daß das Krystallwasser, wenn es auf diesem Wege ausgeschieden werden kann, stets gänzlich entzogen wird. Zuweilen bleibt ein Theil davon in dem Salze zurück, während ein anderer entweicht. Dieser sonderbare Umstand findet bei dem Magnesiasalze statt, welches im Vacuum über Schwefelsäure 2 At. Wasser verliert, und 2 At. zurückbehält, welche nur durch ein sehr langes Verweilen im Vacuum davon getrennt werden können. Ein ähnliches Verhalten bietet das Kobaltsalz dar. Die meisten der Salze erleiden im Vacuum über Schwefelsäure keine wesentliche Zersetzung, welche nämlich die Säure selbst entmischte; indessen kommt diese Erscheinung bei dem Zinksalz vor, welches im Vacuum erst zwei Atome Wasser abgibt, sich sodann aber zersetzt, indem es feucht wird, und Weinöl und Schwefelsäure ausscheidet. Selbst das Kupfersalz, dem auf diese Weise das Wasser nicht entzogen werden kann, erleidet *nach einer langen Zeit* im Vacuum eine Zersetzung, und in dem aufgelösten Salze läßt sich eine Beimischung vom Sulphat entdecken ¹⁾).

Der Einwirkung einer höheren Temperatur ausgesetzt, verlieren alle Salze, welche Wasser enthalten, dieses, obgleich dieses Mittel nur selten geeignet ist, die

1) Man kann übrigens sich mit gleichem Erfolge statt der Schwefelsäure auch des frisch geschmolzenen Chlorcalciums bedienen, und die irrthümliche Angabe, in einer frühern Abhandlung von mir hierüber, war durch Anwendung eines Salzes entstanden, welches schon zu viel Wasser aufgenommen hatte.

Menge desselben zu bestimmen. Der Wärmegrad, bei dem das Wasser entweicht, und den die Verbindungen, ohne wesentliche Zersetzung zu erleiden, ertragen können, ist bei den verschiedenen Salzen sehr verschieden. So kann man, obwohl mit einiger Schwierigkeit, dem Barytsalz *alles* Krystallwasser durch eine Temperatur von 50° bis 52° C. entziehen, dem Natronsalz von 80° C., dem Kalksalz von 100° C. Das Magnesiasalz verliert bei einem bestimmten Temperaturgrad nur 2 Atome, also die Hälfte seines Krystallwassers, und es ist nur möglich ihm durch eine erhöhte Wärme mehr zu entziehen. Viele andere Salze geben zwar bei einer erhöhten Temperatur Wasser ab, aber es folgt sehr bald darauf eine vollständige Zersetzung. So entweicht aus dem Kobaltsalz bei 92° C., aus dem Kupfersalz bei 100° C., dem Bleisalz bei 80° C. Wasser; aber sehr bald darauf bemerkt man schon eine Entwicklung von Aether. So findet auch dieses Mittel nicht vollständige Anwendung bei der Untersuchung über die Menge des chemisch gebundenen Wassers; obgleich man gewohnt ist, es hiebei als das hauptsächlichste anzusehen. Noch bleibt ein Verfahren übrig, nämlich den Einfluss des absoluten Alkohols auf die Salze, welche in demselben unlöslich sind. So entzieht der kochende Alkohol dem Barytsalze einen Theil des Wassers, nämlich die Hälfte, läßt jedoch einen Theil desselben noch darin zurück, gleichgültig, ob derselbe in gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze darauf einwirke.

Aus dem Angeführten wird man leicht ermessen, zu welchen Irrthümern die Untersuchung einzelner Verbindungen führen kann, und zugleich wie schwierig es ist, diese Verhältnisse aus einem allgemeinen Gesichtspunkte aufzufassen. Da in diesem Augenblicke durch die Untersuchungen des Hrn. Graham die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Erscheinungen, welche die Verbindungen der Salze mit dem Wasser darbieten, ge-

lenkt worden ist, so glaube ich, in der näheren Prüfung der ätherschwefelsauren Salze in dieser Beziehung, keine überflüssige Arbeit unternommen zu haben, deren Einzelheiten bei der speciellen Beschreibung der Salze werden angeführt werden.

Es ist schon erwähnt, daß die ätherschwefelsauren Salze sehr leicht in Wasser auflöslich sind. Die meisten bedürfen bei der gewöhnlichen Temperatur nicht einmal ihr eigenes Gewicht an Wasser. So lösen von den wasserfreien Salzen bei

17° C.	100 Th.	Wasser	125 Th.	ätherschwefels. Kali
-	-	-	165	- " Natron
-	-	-	108	- " Baryt
-	-	-	186	- " bas. Bleioxyd
-	-	-	124	- " Kalk
30°	-	-	158	- " "

Mit steigender Temperatur wächst auch das Verhältniß der Löslichkeit, so daß bei 100° die Salze fast in jedem Verhältnisse vom Wasser aufgelöst werden. Beim Erkalten erstarren sie dann zu einer dichten, krystallinischen Masse. Auch in Alkohol sind mehrere Salze löslich, z. B. das Mangan-, Kobalt-, Zink-, Blei-, Kupfer-, Natronsalz. Wenige dagegen werden wie das Ammoniaksalz in Aether gelöst. Diese in Aether unlöslichen Salze entziehen diesem das Wasser, was er zufällig beigemischt enthält, und bilden dann zwei Schichten, von denen die obere wasserfreier Aether ist, die untere eine Auflösung des Salzes im Wasser.

Die meisten Salze sind ziemlich luftbeständig, doch zerfließen einige sehr schnell, z. B. das Lithionsalz, Ammoniaksalz, Zinksalz, andere, z. B. das Natronsalz, nehmen dabei eine außerordentlich große Menge Feuchtigkeit aus der Luft auf; dieses vermag z. B. mehr als das Dreifache seines eigenen Gewichts an Wasser anzuziehen. Diese Verwandtschaft zum Wasser giebt sich auch kund, wenn man die Salze in einer geringen Menge des-

selben auflöst. Es entsteht dabei eine auffallende Kälte, welche namentlich bei dem Natron- und Ammoniaksalz sehr groß ist, indem das Thermometer nicht selten um 10° bis 12° sinkt.

Durch die Einwirkung der Hitze erleiden die Salze verschiedenartige Zersetzungen, welche sich namentlich auch dadurch ändern, wenn sie mit Alkalien oder Säuren zusammen in Berührung der höheren Temperatur ausgesetzt werden. Man bemerkt unter den sich bildenden Producten namentlich Aether, welcher vielleicht als bloßes Educt anzusehen ist, Alkohol, stets in Begleitung des Weinöles und ölbildenden Gases, vielleicht auch Essigäther, den Gmelin und Gay-Lussac bemerkt haben. Mit Schwefelalkalien bildet sich bekanntlich Mercaptan. Bei dem Kali-, Kalk- und Bleisalze sind diese Vorgänge weitläufiger beschrieben, da sie bei diesen Verbindungen am besten studirt werden können.

Aetherschwefelsäure.

Aus dem ätherschwefelsauren Baryt kann man sehr leicht die Säure isoliren. Wenn man ihre wässrige Auflösung in das Vacuum bringt, in welchem sich Chlorcalcium befindet, das nicht ganz frisch gegläht ist, so kann man sie leicht so weit concentriren, daß sie ein specifisches Gewicht von 1,315 bis 1,317 bei 17° C. besitzt, ohne Gefahr zu laufen, daß sie sich zersetzen möchte. Die Eigenschaften, welche die Säure in diesem Zustande besitzt, sind allgemein bekannt und brauchen hier nicht wiederholt zu werden.

Von der Säure, der auf diese Weise das Wasser entzogen war, welches nicht zu ihrer Zusammensetzung gehört, wurden 4,215 Grm. durch rauchende Salpetersäure zersetzt, und die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Ich erhielt auf diese Weise 7,622 Grm. schwefelsaure Baryterde, welches 62,19 Procent Schwefelsäure entspricht. Darnach besteht die Säure aus:

$$2\ddot{\text{S}} = 63,320$$

$$\dot{\text{Ae}} = 29,574$$

$$\text{H} = 7,106$$

$$100,00.$$

Dafs bei der Analyse etwas weniger Schwefelsäure gefunden war, als nach der Rechnung gefunden werden mußte, rührt ohne Zweifel davon her, dafs die Säure noch ein wenig Wasser enthielt. Sie kann also nicht bestehen, ohne sich mit einer Basis zu verbinden, die wenigstens eben so viel Sauerstoff enthält, als der in ihr enthaltene Aether. Verbindet sich die Säure mit andern Basen, so scheidet sich das Wasser aus, und sie besteht nun aus:

$$2\ddot{\text{S}} = 68,164$$

$$\dot{\text{Ae}} = 31,836$$

$$100,00.$$

Ob diese Formel, welche auf empirischem Wege gefunden ist, auch wirklich die rationelle sey, kann in diesem Augenblicke noch nicht entschieden werden, und es wird erst durch spätere Untersuchungen über verwandte Erscheinungen eine Ansicht gewonnen werden können, welche sämtliche Thatsachen, die hieher gehören, vereinigt.

Es ist kein Grund vorhanden, für jetzt sich nach einer anderen Ansicht umzusehen, als die, dafs die Aetherschwefelsäure wirklich so zusammengesetzt sey, wie es angeführt ist; namentlich da, wie aus der Untersuchung ihrer Salze erhellen wird, alle Umstände sich vereinigen, sie zu befestigen, obgleich es schwer ist, sich eine deutliche Vorstellung über die Art von Verbindungen wie diese hier zu machen.

Die Salze der Aetherschwefelsäure, welche unsere Aufmerksamkeit am meisten verdienen, sind folgende:

Aetherschwefelsaures Kali.

Man erhält dieses Salz sehr leicht ganz rein durch Zersetzung des ätherschwefelsauren Kalks mittelst kohlen-sauren Kalis, Abdampfen und mehrmaliges Umkrystallisiren. Aus der wässrigen Auflösung bekommt man das Salz durch Selbstverdunstung in großen, durchsichtigen Tafeln, die dem zwei-und-eingliedrigen Systeme angehören. Ein großer Theil efflorescirt. Das Salz hat einen süßlich-salzigen, kühlenden Geschmack, welcher von der Säure abhängig, und allen ätherschwefelsauren Salzen eigenthümlich ist. Es ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht löslich. 100 Theile lösen bei 17° 125 Theile davon auf. Unauflöslich ist es in wasserfreiem Alkohol und Aether. Es enthält kein Krystallwasser. Nach den Versuchen über die Zusammensetzung, die ich schon früher angeführt habe ¹⁾, und die mit denen von Hennell ²⁾ übereinstimmen, besteht das Salz aus:

$$\begin{array}{r} \text{K} = 28,63 \\ 2\text{S} = 48,65 \\ \text{Ae} = 22,72 \text{ } ^3) \\ \hline 100,00. \end{array}$$

1) Annal. Bd. XXXII S. 46.

2) Annal. Bd. VII S. III.

3) Mit dem Symbol Ae bezeichnet Berzelius (Lehrbuch, Bd. V S. 148 Aufl. 3) den Aether, *Oxidum aethersum* = $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}$. Ich habe es vorgezogen, hier nicht stets den Kohlenstoff getrennt vom Wasserstoff anzuführen. Wenn man aus dem Aether diese Bestandtheile zu berechnen wünscht, so kann man dies mittelst folgender Tabelle sehr leicht.

Aether enthält:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C.	0,6531	1,3062	1,9593	2,6124	3,2655	3,9186	4,5717	5,2248	5,8779
H.	0,1333	0,2666	0,3999	0,5332	0,6665	0,7998	0,9331	1,0664	1,1997
O.	0,2136	0,4272	0,6408	0,8544	1,0680	1,2816	1,4952	1,7088	1,9224

Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure erleidet es keine Zersetzung. Bis zu 100° erhitzt, beginnt es sich zu zerlegen, ohne vorher zu schmelzen, wie manche Schriftsteller angeben. Es gelang mir niemals das Salz zu schmelzen, ungeachtet aller Vorsicht, die ich anwandte, ohne dafs die Auflösung durch Chlorbaryum wäre gefällt worden. Die Producte der Zersetzung bestehen aus schwerem Weinöl, dem eine grofse Menge schweflichter Säure anhängt, von welcher es durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser befreit werden kann, Schwefelsäure, mehreren brennbaren Gasen, namentlich ölbildendem Kohlenwasserstoff, während in der Retorte schwefelsaures Kali und Kohle zurückbleibt.

Die Producte dieser Zersetzung sind natürlich nicht constant, sondern hängen auch hier, wie in den meisten ähnlichen Fällen, von den Modificationen der sie begleitenden Umstände ab, wie dies z. B. so deutlich bei der Zersetzung der Benzoëssäure durch kaustischen Kalk hervortritt, wo bald Benzin, bald Naphthalin und andere Producte erhalten werden können, nach Verschiedenheit der darauf einwirkenden Temperatur und der Menge der hinzugefügten Basis. Weiter hier diese Processe der Zersetzung des ätherschwefelsauren Kalis zu beschreiben und alle einzelnen Erscheinungen, die dabei eintreten können, genau anzuführen, würde ganz nutzlos seyn, da man die Thatsachen derselben nicht anwenden kann, um aus ihnen eine rationelle Ansicht über die Constitution der Ätherschwefelsäure zu gewinnen, und da ausserdem keine Producte entstehen, die man sich auf anderem Wege nicht bequemer verschaffen könnte. Ausserdem werde ich Gelegenheit haben, bei dem Kalk- und Bleisalze noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Liebig hat mit dem Kalisalze der von Magnus entdeckten *Isäthionsäure* einen Versuch angestellt, aus welchem er Gründe für seine Ansicht über die Vereini-

gung der Elemente in dieser Säure herleitet ¹⁾. Er hat dieses Salz nämlich mit kaustischem Kali geschmolzen, und, unter Entwicklung von *reinem Wasserstoffgase*, *schweflichtsaures Kali* erhalten. Er schließt daraus, daß die erwähnte Säure keine *Schwefelsäure*, sondern *Unterschwefelsäure* enthalte, analog der von Mitscherlich entdeckten Benzinschwefelsäure. Denselben Versuch wiederholte ich bei dem ätherschwefelsauren Kali. Es entwickelte sich dabei, wie vorauszusehen war, eine große Menge Alkohol, der in einem Destillationsgefäß aufgefangen werden konnte; aber in dem Rückstande war keine Spur von schweflichter Säure zu entdecken. Der Alkohol, welcher bei dieser Zersetzung gebildet wird, entsteht durch den Aether der Säure, und das Wasser des Kalihydrats eben so, wie beim Kochen einer Auflösung eines ätherschwefelsauren Salzes, oder der verdünnten Aetherschwefelsäure selbst. Wird das ätherschwefelsaure Kali mit einer wasserfreien Basis zusammen erhitzt, so bildet sich gleichfalls Alkohol, wie zuerst von Mitscherlich beobachtet worden ist, aber, wie Liebig bemerkt, und wie mir eigene Versuche gezeigt haben, stets unter gleichzeitiger Bildung von Weinöl und ölbildendem Gase, ein Proceß, der sich theoretisch ganz einfach erklären läßt.

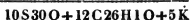
5 At. ätherschwefelsau-

res Kali



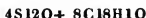
aus diesem entweichen

2 At. Alkohol



Außerdem entstehen 2

At. Weinöl



und 4 At. ölbildendes Gas



1) Annalen der Pharmacie, Bd. XIII S. 38.

Es bleiben 5 At. schwefelsaures Kali und 1 At. Schwefelsäure zurück, die sich mit der zugesetzten Basis verbindet. Dafs dieser Versuch sich nicht so rein ausführen läfst, wie es aus der Theorie folgen würde, versteht sich von selbst; es mufs dort ausreichen, die erwähnten Producte, wenn auch in viel geringerer Menge, zu finden, als man erwarten sollte. So erscheint z. B. das Weinöl in viel unbedeutenderer Quantität, als man a priori vermuthen könnte, und eben so kann der Versuch niemals ausgeführt werden, ohne dafs sich Kohle dem Rückstande beimische. Die Zersetzungsphänomene ändern sich natürlich aufserordentlich, wenn man statt einer Basis eine Säure hinzusetzt, z. B. Schwefelsäure. Destillirt man z. B. 20 Th. ätherschwefelsaures Kali mit 5 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Wasser, so erhält man *ganz reinen Aether*. Dieser Versuch ist zuerst von Hennell ausgeführt, später von Liebig, und endlich von mir wiederholt worden, und verdient angeführt zu werden, da man auf ihn hinsichtlich der Aethertheorie grosses Gewicht gelegt hat. Setzt man mehr Wasser hinzu, so erhält man, wie bei Anwendung von wässrigen Alkalien, Alkohol.

Aetherschwefelsaures Natron.

Dieses Salz, welches man auf gleiche Weise wie das eben beschriebene erhält, zeigt eine sehr grosse Neigung zum Effloresciren, so dafs man es schwer in gut ausgebildeten Krystallen bekommt. Es zerfliefst schneller an feuchter Luft wie das Kalisalz, 100 Theile Wasser lösen bei 17° C. 165,2 Theile des wasserfreien Salzes auf. Nach den schon früher mitgetheilten Analysen ¹⁾ besteht das krystallisirte Salz aus:

1) *Annalen*, Bd. XXXII S. 459.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Na} & = & 18,74 = \ddot{\text{S}} \text{Na} = 42,76 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 48,01 \\
 \text{Ac} & = & 22,44 \\
 2\text{H} & = & 10,78 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure kann man die 2 At. Krystallwasser entfernen, und dann bietet das Salz folgende Zusammensetzung dar:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Na} & = & 21,00 \quad \ddot{\text{S}} \text{Na} = 47,92 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 53,85 \\
 \text{Ac} & = & 25,15 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Durch vorsichtiges Erwärmen kann man das Salz ebenfalls von dem Krystallwasser vollständig befreien. Bei 86° C. schmilzt es nämlich zu einem klaren Liquidum, und verliert unter fortwährendem Aufbrausen Wasser. Man darf die Hitze bis auf 100° C. steigern, ohne daß man eine vollständige Zersetzung zu befürchten hätte. Auf diese Weise indeß den Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust zu bestimmen, ist höchst schwierig, da das geschmolzene Salz, namentlich auf dem Grunde des Gefäßes, das Wasser mit einiger Tenacität zurückhält. Sehr zu Statten kommt hier der Umstand, daß schon etwas vor dem Schmelzpunkt des Salzes das Wasser ungefähr bei 70° bis 80° entweicht, und man kann, wenn man die Temperatur einige Zeit auf diesem Punkte erhält, was mit Hülfe eines Wasserbades leicht bewerkstelligt werden kann, fast alles Wasser entfernen. 2,7627 Grm. des krystallisirten ätherschwefelsauren Natrons verloren auf diese Weise 0,2572 Grm. = 9,31 Proc., also fast genau zwei Atome.

Ganz vollkommen läßt sich der Wassergehalt durch den Einfluß der Wärme entfernen, wenn man einen Ap-

parat angewendet, ähnlich dem, welchen Prof. Mitscherlich in seinem Lehrbuche zu dem Zwecke beschrieben und abgebildet hat ¹⁾, und die Temperatur des Wasserbades auf ungefähr 80° C. erhält. Man muß darauf achten, daß das Salz nicht schmelze; es backt indeß sehr leicht zusammen, und widersteht so, wenigstens großentheils, der Einwirkung der Hitze; dann muß man es ausschütten, wieder pulvern und von Neuem dieser Behandlung unterwerfen. Wenn man hiermit lange genug fortfährt, so verliert das Salz nachher im Vacuum über Schwefelsäure nicht das Geringste mehr am Gewicht, und seine Auflösung wird durch eine Barytsolution nicht getrübt.

Ich habe bei diesem Versuche länger verweilt, weil meine früheren Angaben über das Verhalten des Natronsalzes in der Hitze zu einigen Irrthümern Veranlassung gegeben haben, wornach denn auch die betreffende Stelle in meiner früheren Abhandlung ²⁾ zu berichtigen ist.

In diesem wasserfreien Zustande ist das Salz nicht mehr schmelzbar; bis zu 100° oder 108° erhitzt, zersetzt es sich dann unter ähnlichen Erscheinungen, wie sie bei dem Kalisalze angeführt worden sind.

Von Aether wird das Salz nicht aufgelöst, wohl aber von Alkohol, und zwar von kochendem mehr als von kaltem. Aus der kochenden Lösung schießt beim Erkalten eine Verbindung des ätherschwefelsauren Natrons mit Alkohol an, in welcher der Alkohol die Stelle des Krystallwassers vertritt. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man zu der alkoholischen Lösung Aether setzt. Sie fällt alsdann als krystallinisches Pulver zu Boden. Setzt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage dem Einfluß der Luft aus, so verdampft der Aether, die Flüssigkeit zieht Wasser an, und der Niederschlag löst

1) Bd. I S. 215 Aufl. 2, S. 281 Aufl. 3.

2) Annalen, Bd. XXXII S. 465.

sich wieder auf. Filtrirt man den Niederschlag schnell ab und behandelt ihn nun mit Aether, so hinterläßt dieser nur das wasserfreie Salz.

Aetherschwefelsaures Ammoniak ¹⁾.

Durch Fällen des ätherschwefelsauren Kalks, Bleioxyds oder Baryts, durch kohlen-saures, oxalsaures oder schwefelsaures Ammoniak kann man dieses Salz sehr leicht darstellen. Durch Sättigung der freien Aetherschwefelsäure mit kaustischem Ammoniak habe ich dieselbe Verbindung erhalten. Das ätherschwefelsaure Ammoniak efflorescirt sehr stark, bildet indeß auch Krystalle, welche wasserhell sind und an der Luft ungemein leicht zerfließen. Sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auf, und schießen aus diesen Auflösungen unverändert wieder an. Bei 62° schmilzt das Salz, ohne irgend etwas am Gewichte zu verlieren, außer wenn es Wasser mechanisch beigemischt enthält, das sodann entweicht; eben so wenig erleidet es im luftleeren Raume über Schwefelsäure einen Gewichtsverlust. Bei 108° C. ungefähr beginnt das Salz sich zu zersetzen, indem Alkohol entweicht, dem freilich ebenfalls Weinöl beigemischt ist; eine Erscheinung, auf welche ich früher zu viel Gewicht legte, und die ich für eine Stütze einer unrichtigen Ansicht über die Zusammensetzung der Aetherschwefelsäure ansah.

Es wurden 1,523 Grm. des unter der Luftpumpe getrockneten Salzes mit kohlen-saurem und salpetersaurem Natron gemischt und verpufft, und die gebildete Schwefelsäure durch Baryt auf die bekannte Weise bestimmt. Ich erhielt dabei 2,481 Grm. schwefelsaure Baryterde = 0,8527 Grm. Schwefelsäure = 55,99 Proc. 2,14 Grm. gaben in einem anderen Versuche 3,465 Grm. schwefelsaure Baryterde = 1,191 Grm. Schwefelsäure = 56 Proc., und 1,855 Grm., durch Barythydrat zersetzt, lieferten

1) Vergl. diese Annalen, Bd. XXVIII S. 235.

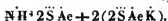
0,681 Grm. Salmiak = 0,217 Grm. Ammoniak = 11,69 Proc. Darnach ist das ätherschwefelsaure Ammoniak ein Ammoniumoxydsalz, analog dem Kalisalz zusammengesetzt, und wird durch die Formel $2\ddot{S} \ddot{A}e \dot{N}H^4$ repräsentirt, seine procentische Zusammensetzung ist:

$$\begin{array}{r} \dot{N}H^4 = 18,19 \quad \ddot{S} \dot{N}H^4 = 46,07, \quad \dot{N}H^3 = 11,95 \\ 2\ddot{S} = 55,76 \\ \ddot{A}e = 26,05 \\ \hline 100,00. \end{array}$$

Aetherschwefelsaures Kali-Ammoniak.

In wässrigem Ammoniak löst sich das ätherschwefelsaure Kali unter grosser Kälteentwicklung auf. Wenn man die Flüssigkeit der Selbstverdunstung überlässt, so schießt eine Salzmasse an, welche sich bei näherer Untersuchung als *reines ätherschwefelsaures Kali* zu erkennen giebt, ohne dafs es möglich wäre, die geringste Spur von Ammoniak darin zu entdecken. Es wurden nun 7 Theile ätherschwefelsaures Kali und 6 Theile ätherschwefelsaures Ammoniak (fast die Verhältnisse der Atomgewichte) vermischt, aufgelöst und der Selbstverdunstung überlassen. Es schofs aus der Flüssigkeit ein Salz an, welches beim Glühen schwefelsaures Kali hinterliefs, und bei Behandlung mit kaustischem Kali Ammoniak entwickelte, sich leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Aether löste, und im Vacuum über Schwefelsäure nichts am Gewicht verlor. 1,089 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,401 Grm. schwefelsaures Kali, dies sind 36,8 Procent, wornach die Zusammensetzung folgt:

	Berechnet,	Gefunden.
Aetherschweifelsaures Kali	69,63	69,52
Aetherschweifelsaures Ammoniak	30,37	30,32
	<u>100,00</u>	<u>99,84.</u>



Es enthalten diese 69,63 Theile ätherschwefelsaures Kali 36,87 Proc. schwefelsaures Kali. Beim Erhitzen bis zu 120° C. entwickelt sich, außer den gewöhnlichen Zersetzungsproducten, *Cyanwasserstoff*.

Aetherschweifelsaures Lithion.

Durch Zerlegung des schwefelsauren Lithions mit ätherschwefelsaurem Baryt erhält man das ätherschwefelsaure Lithion, dessen Auflösung ungemein schwer krystallisirt. Ist sie verdünnt, so kann sie ohne Nachtheil gekocht werden; versucht man es aber, sie durch Wärme zu krystallisiren, so zersetzt sie sich. Im luftleeren Raum oder unter der Evaporationsglocke über Schwefelsäure abgedampft, erhält man das ätherschwefelsaure Lithion in schönen großen, wasserklaren Krystallen, welche an der Luft sehr schnell zerfließen, in Alkohol sehr leicht, nicht in Aether löslich sind. 2,314 Grm. des krystallisirten, zwischen Fließpapier sorgfältig getrockneten Salzes verloren im luftleeren Raume über Schwefelsäure 0,278 Grm. = 12 Proc. 1,5785 Grm. zwischen Fließpapier getrocknet, hinterließen nach dem Glühen im Platintiegel, wobei das Salz sich sehr stark aufbläht, 0,568 Grm. schwefelsaures Lithion, entsprechend 36 Proc. Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{rcl} \text{L} & = & 9,62 \quad \ddot{\text{S}} \text{L} = 36,33 \\ 2\ddot{\text{S}} & = & 53,43 \\ \ddot{\text{Ae}} & = & 24,96 \\ 2\text{H} & = & 11,99 \\ \hline & & 100,00. \end{array}$$

Es liefert, durch eine höhere Temperatur zerlegt, fast dieselben Producte wie die Kali- und Natronverbindung.

Ich habe mich vergeblich bemüht, Doppelsalze mit dieser Verbindung hervorzubringen.

Von dem trocknen Salze wurde 1,23 Grm. im Platintiegel geglüht, welche 0,511 Grm. schwefelsaures Lithion zurückliessen, = 41,6 Proc. Auf dieselbe Weise gaben 1,063 Grm. des Salzes 0,4401 Grm. schwefelsaures Lithion, entsprechend 41,40 Proc. Darnach besteht dieses Salz aus:

$$\begin{array}{r} \text{L} = 10,92 \quad \ddot{\text{S}} \text{L} = 41,28 \\ 2\ddot{\text{S}} = 60,72 \\ \text{Ae} = 28,36 \\ \hline 100,00. \end{array}$$

Ätherschwefelsaurer Baryt.

Diese Verbindung ist, wie schon oben angeführt wurde, unter allen ätherschwefelsauren Salzen die bekannteste; es soll daher nur erwähnt werden, was von den früheren Angaben abweicht, und was dazu dienen kann, unsere Kenntniß hierüber zu erweitern.

Die vollkommen farblosen, durchsichtigen Krystalle, welche Tafeln bilden, die zum zwei- und -zweigliedrigen Systeme gehören, sind in Wasser sehr leicht löslich. 100 Theile lösen davon bei 17° 108,5 Theile des Salzes auf. In kaltem wasserfreien Alkohol ist es ganz unlöslich. Kochender Alkohol entzieht ihm einen Theil seines Krystallwassers, löst ein wenig davon auf, und bildet beim Erkalten ein Alkoholat.

Nach den zahlreichen Analysen, denen dieses Salz von verschiedenen Chemikern unterworfen ist, und die auch meist mit einander übereinstimmen, besteht es im krystallisirten Zustande aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ba} & = & 36,08 \quad \ddot{\text{S}} \text{Ba} = 54,97 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 37,79 \\
 \text{Äe} & = & 17,65 \\
 2\text{H} & = & 8,48 \\
 \hline
 & = & 100,00.
 \end{array}$$

Das eine Atom Wasser kann man durch Kochen mit absolutem Alkohol entfernen. Von dem Salz, welches anhaltend damit gekocht war, und dessen Auflösung eine Barytlösung nicht trübte, hinterließen beim Glühen 1,9245 Grm., 1,081 Grm., = 56,7 Proc. schwefelsauren Baryt. Aus der Formel:



folgt ein Gehalt an schwefelsaurem Baryt von 57,01 Proc. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure kann man die beiden Atome Krystallwasser sehr leicht entfernen, und das wasserfreie Salz bietet dann die Zusammensetzung dar:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ba} & = & 39,42 \quad \ddot{\text{S}} \text{Ba} = 60,07 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 41,29 \\
 \text{Äe} & = & 19,29 \\
 \hline
 & = & 100,00.
 \end{array}$$

Setzt man das Salz einer Temperatur von 50° bis 55° aus, in einem ähnlichen Apparat, wie ich es bei dem Natronsalze angeführt habe, und behandelt es auf eine ganz ähnliche Weise, so kann das Wasser ebenfalls vollständig entfernt werden, ohne daß die Auflösung des Salzes auf freie Schwefelsäure reagierte, und ohne daß es einen Verlust im Vacuum über Schwefelsäure noch erlitt. Steigert man die Hitze bis auf 100° bis 110°, so bilden sich Weinöl, Alkohol, brennbare Gase und die gewöhnlichen Producte. Gay-Lussac und L. Gmelin geben auch Essigäther an, was ich aus eigener Erfahrung weder bestätigen noch verneinen kann.

Der ätherschwefelsaure Baryt bildet mit den alkalischen Salzen dieser Säure keine Doppelsalze.

Aetherschwefelsaurer Strontian.

Ziemlich ähnlich dem eben beschriebenen Salze verhält sich der ätherschwefelsaure Strontian. In Wasser ist er sehr leicht löslich, unlöslich in Aether. Aus der wässrigen Auflösung, die auch in sehr verdünntem Zustande durch Kochen zersetzt wird, indem sich schwefelsaure Strontianerde ausscheidet und Alkohol entweicht, schießt mit Hülfe ganz gelinder Wärme, am besten durch Selbstverdunstung, das Salz in schönen grossen Krystallen an, die kein Krystallwasser enthalten. Durch Glühen des Salzes kann man seinen Gehalt an schwefelsaurer Strontianerde nicht ermitteln. Das eine Mal erhielt ich 53,04 Proc., das andere Mal 52,2 Proc., und stets noch der Rückstand sehr hepatisch, war also offenbar durch die ausgeschiedene Kohle zu Schwefelstrontium theilweise reducirt. Es wurden daher 1,259 Grm. des zwischen Fließpapier stark ausgepressten Salzes mit Schwefelsäure gefällt, die Flüssigkeit mit Spiritus erhitzt, und die schwefelsaure Strontianerde bestimmt. Es wurden auf diese Weise 0,702 Grm. erhalten, = 54,1 Proc. Darnach besteht das Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \ddot{\text{Sr}} & = & 30,56 \quad \ddot{\text{S}} \ddot{\text{Sr}} \quad 54,23 \\
 2 \ddot{\text{S}} & = & 47,33 \\
 \text{Äe} & = & 22,11 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Die Zersetzungserscheinungen durch Wärme weichen im Wesentlichen nicht von den bei dem Barytsalze angeführten ab.

Aetherschweifelsaurer Kalk.

Man erhält dieses Salz fast immer in Schuppen, ähnlich dem chlorsauren Kali, und es ist sehr schwierig, es in schönen bestimmbaren Krystallen zu gewinnen. Diese sind farblos, durchsichtig, gypshart, sehr vollkommen blättrig nach einer Tafelfläche, welche Perlenmutterglanz zeigt. Es sind längliche Tafeln von 4- und 8seitiger Form. Nach den von mir angestellten Analysen ¹⁾ besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ca} & = & 17,35 \quad \ddot{\text{S}} \text{Ca} = 41,78 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 48,86 \\
 \text{Ae} & = & 22,82 \\
 2\text{H} & = & 10,97 \\
 \hline
 & & 100,00
 \end{array}$$

und das wasserfreie aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ca} & = & 19,49 \quad \ddot{\text{S}} \text{Ca} = 46,93 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 54,88 \\
 \text{Ae} & = & 25,63 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Sérullas hatte bei einer Zerlegung des wasserfreien Salzes ganz ähnliche Werthe erhalten, nämlich:

$$\begin{array}{rcl}
 \ddot{\text{S}} \text{Ca} & = & 45,05 \\
 \ddot{\text{S}} & = & 28,40 \\
 \text{A} & = & 26,55 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Im Vacuum über Schwefelsäure verliert das Salz 11 Proc. Wasser; man kann ihm dasselbe auch durch Chlorcalcium entziehen, wenn dies frisch geschmolzen angewandt wird. Bis zu einer Temperatur von 80° C.

1) Annalen, Bd. XXXII S. 546.

erhitzt, verliert das krystallisirte Salz sein Wasser, und kann dann bis zu 100° C. erwärmt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Geschmolzen kann es nicht werden.

Wenn man das krystallisirte Salz sehr vorsichtig in einer Retorte, am besten anfangs im Wasserbade, erwärmt, so erhält man bei 80° C. Wasser, welches von keinem andern Producte begleitet wird, so lange man die Temperatur unter 100° C. hält. Steigert man die Hitze bis auf 110° C., so erscheint *ganz reiner Aether*, dem erst später Weinöl und die übrigen Destillationsproducte dieser Salze beigemengt sind. Leitet man die Destillation recht vorsichtig, so ist man im Stande den Rückstand ganz frei von Kohle zu erhalten. Anders verhält es sich, wenn man gleich zu Anfang starke Hitze giebt; man erhält dann Producte, welche schon von Sérullas beschrieben sind, und unter denen das Weinöl die Hauptrolle spielt.

Dieser Versuch ist nicht ohne Wichtigkeit für die Ansicht über die Constitution der Aetherschwefelsäure. Wenn auch nicht dadurch ausgesprochen ist, daß sich der Aether schon als solcher in der Säure befände, so darf man doch gewiß die Annahme, daß der Alkohol hierbei in Betracht komme, nicht mit Unrecht zurückweisen.

Der ätherschwefelsaure Kalk ist sehr leicht in Wasser löslich. Bei 8° C. reicht schon sein eigenes Gewicht hin ihn aufzulösen, bei 17° nehmen 100 Theile Wasser 124,7 Theile des Salzes auf, und bei 30° 158 Theile, bei 100° fast jedes Verhältniß. Mit Alkohol behandelt, verliert das Salz zuerst sein Krystallwasser, und löst sich dann darin auf, wiewohl nicht so leicht als im Wasser; in Aether ist es unauflöslich und nimmt dessen zufällig beigemengtes Wasser auf; Aether fällt die alkoholische Anflösung. Das Salz ist sehr luftbeständig, und kann lange Zeit aufbewahrt werden, ohne eine Zersetzung

zu erleiden. Ich besitze ätherschwefelsauren Kalk, der noch von Sérullas herrührt, den ich der Gefälligkeit des Hrn. Prof. Magnus verdanke, und der mindestens 8 Jahre alt ist; es befindet sich derselbe in vollkommen unzersetztem Zustande.

Wenn man krystallisirten ätherschwefelsauren Kalk (5 Th.) mit ganz concentrirter Essigsäure (1 Th.) destillirt, so erhält man Essigäther. Wendet man Ameisensäure an, so bekommt man Ameisenäther. Diesen Versuch, den Liebig anführt ¹⁾, habe ich erweitert, indem ich dieser Säure die Oxalsäure und Bernsteinsäure substituirt, in der Hoffnung, hierin ein bequemes Mittel aufzufinden, die Verbindungen dieser Säuren mit dem Aether darzustellen. Indefs war die Ausbeute davon so unbedeutend, obgleich der Versuch in ziemlich großem Maafstabe angestellt war, dafs sie eben hinreichte, um eine unzweifelhafte Prüfung über die Anwesenheit dieser Verbindungen zu gestatten. Vielleicht hindert die fre werdende Schwefelsäure die Bildung dieser neuen Producte, indem sie zerstörend auf die Säuren derselben einwirkt, was bei der Essigsäure nicht der Fall ist. Mischt man ätherschwefelsauren Kalk mit ätherschwefelsaurem Natron, so erhält man ein nadelförmiges, seidenglänzendes Salz, das ungefähr zur Hälfte aus jedem der beiden Salze besteht. — Wird ätherschwefelsaurer Kalk mit naphthalinschwefelsaurem Kalk vermischt, so krystallisirt dieser ganz rein aus der Auflösung heraus, während der ätherschwefelsaure darin zurückbleibt.

Aetherschweifelsaure Magnesia.

Dieses Salz wird sehr leicht durch Zersetzung des ätherschwefelsauren Baryts oder (doch nicht so gut) des Kalks mittelst schwefelsaurer Magnesia erhalten. Es krystallisirt in quadratischen Tafeln und vierseitigen Pris-

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XIII S. 31. — Liebig und Pogendorff, Handwörterbuch, Bd. I S. 130.

men, die Krystallwasser enthalten und an der Luft verwitern. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Kochender Alkohol entzieht den Krystallen das gebundene Wasser. Bis zu einer Temperatur von 60° bis 70° C. im Wasserbade erhitzt, verliert das Salz, wenn es nicht zu lange dieser Temperatur ausgesetzt ist, kein Wasser. 2,536 Grm. des auf diese Weise getrockneten Salzes hinterließen nach anhaltendem Glühen 0,898 schwefelsaure Magnesia, entsprechend 35,05 Proc. Steigert man die Hitze bis auf 80° C., so giebt das Salz einen Theil des Wassers ab, und zwar 2 Atome, denn 3,2085 Grm., welche eine Zeit lang bei dieser Temperatur sich im Wasserbade befanden, hinterließen 1,2745 Grm. schwefelsaure Magnesia, das sind 39,72 Proc. Einen gleichen Verlust an Wasser erleidet das Salz, wenn es auf einige Zeit, etwa 72 Stunden, sich im Vacuum über Schwefelsäure befindet, 1,6685 Grm. des krystallisirten Salzes verloren während dieser Zeit 0,1665 Grm.; dies sind 9,98 Proc. Läßt man indessen das Salz längere Zeit im Vacuum, sechs bis acht Wochen, so verliert es noch zwei Atome, ohne eine wesentliche Zersetzung erlitten zu haben, was man leicht ersehen kann, indem die Lösung des Salzes nicht durch eine Barytlösung getrübt, und durch Umkrystallisiren das gewöhnliche Salz wieder erhalten wird. 1,3455 Grm. des Salzes, welches sich 8 Wochen im Vacuum über Schwefelsäure befunden hatte, hinterließen nach heftigem Glühen 0,5935 Grm. schwefelsaure Magnesia, gleich 44,11 Proc. Diese letzten zwei Atome Wasser, welche auf diese Weise entfernt werden können, verliert das Salz auch bei einer Temperatur von 90° C. 1,6015 Grm. des Salzes, das sich längere Zeit im Wasserbade bei dieser Wärme befunden hatte, hinterließ nach dem Glühen 0,703 Grm. schwefelsaure Magnesia, entsprechend 43,89 Proc.

Nach diesen Versuchen besteht das Salz im wasserfreien Zustande aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \dot{\text{Mg}} & = & 14,94 \quad \ddot{\text{S}} \dot{\text{Mg}} = 43,93 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 57,98 \\
 \dot{\text{Ae}} & = & 27,08 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Mit zwei Atomen Wasser, bei 75° — 80° C. getrocknet:

$$\begin{array}{rcl}
 \dot{\text{Mg}} & = & 13,22 \quad \ddot{\text{S}} \dot{\text{Mg}} = 38,87 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 51,30 \\
 \dot{\text{Ae}} & = & 23,97 \\
 2\dot{\text{H}} & = & 11,51 \\
 \hline
 & & 100,00
 \end{array}$$

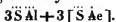
und im krystallisirten Zustande mit 4 At. Wasser:

$$\begin{array}{rcl}
 \dot{\text{Mg}} & = & 11,87 \quad \ddot{\text{S}} \dot{\text{Mg}} = 34,87 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 46,00 \\
 \dot{\text{Ae}} & = & 21,48 \\
 4\dot{\text{H}} & = & 20,65 \quad 2\dot{\text{H}} = 10,37 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Aetherschweifelsaure Thonerde.

Es ist sehr schwierig, dieses Salz krystallisirt zu erhalten; es zersetzt sich sowohl beim Abdampfen bei äusserst gelinder Wärme, als auch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, obgleich man es auf letztere Weise noch am leichtesten erhalten kann, und zwar ähnlich einer gummigen Masse, welche mit geringen Spuren von Krystallisation eintrocknet. Wenn dieses Salz als octaëdrisch krystallisirend beschrieben ist, so zweifle ich nicht, dass eine Beimengung von Ammoniak oder Kali diese Form hervorgerufen hat. Das Salz wird feucht, zerfließt

an der Luft und ist in Alkohol auflöslich. Die Versuche über die Zusammensetzung des Salzes waren wegen der Unreinheit des Materials nicht entscheidend, doch glaube ich mit ziemlicher Sicherheit den Schluss ziehen zu können, daß das wasserfreie Salz nach folgender Formel zusammengesetzt sey:



Aetherschwefelsaures Manganoxydul.

Diese Verbindung krystallisirt in morgenrothen Tafeln, ist sehr luftbeständig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, welcher die alkoholische Solution fällt. Es enthält, wie das Magnesiasalz, 4 Atome Krystallwasser, die es mit großer Hartnäckigkeit zurückhält, und die es im vollkommenen Vacuum über ganz concentrirter Schwefelsäure erst nach 8 bis 10 Wochen vollständig verliert, bei einer durchschnittlichen Temperatur von 16° bis 18° R. 2,2375 Grm. verloren auf diese Weise 0,439 Grm. = 19,6 Proc. Ferner gaben 1,342 Grm. des krystallisirten Salzes durch kohlensaures Kali gefällt 0,255 Grm. Manganoxydul = 19 Proc. Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{r} \dot{\text{Mn}} = 18,84 \quad \ddot{\text{S}} \dot{\text{Mn}} = 40,02 \\ 2\ddot{\text{S}} = 42,36 \\ \dot{\text{Ae}} = 19,79 \\ 4\dot{\text{H}} = 19,01 \\ \hline 100,00 \end{array}$$

und das wasserfreie aus:

$$\begin{array}{r} \dot{\text{Mn}} = 23,27 \quad \text{S} \dot{\text{Mn}} = 49,42 \\ 2\ddot{\text{S}} = 52,30 \\ \dot{\text{Ae}} = 24,43 \\ \hline 100,00. \end{array}$$

Aetherschweifelsaures Eisenoxydul.

Löst man reine Eisenfeilspäne in wässriger Aetherschweifelsäure auf, so bildet sich unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung ätherschweifelsaures Eisenoxydul, welches aus der concentrirten Auflösung herauskrystallisirt, in Form grünlicher vierseitiger Prismen, die sich leicht an der Luft zersetzen, Krystallwasser enthalten, leicht in Wasser und Alkohol auflöslich sind, nicht von Aether gelöst werden. Durch Hinzufügen von Eisenoxydulhydrat nimmt das Salz nicht mehr Basis auf,

Aetherschweifelsaures Eisenoxyd.

Man erhält dieses Salz durch Auflösung des Eisenoxydhydrats in freier Aetherschweifelsäure, oder Fällung des schwefelsauren Oxyds durch ätherschweifelsauren Baryt. Es krystallisirt sehr schwierig in gelben Tafeln, die Krystallwasser enthalten, zerfließt und zersetzt sich sehr leicht an der Luft, löst sich in Alkohol und Wasser sehr leicht, und ist wahrscheinlich dem Thonerdesalz analog zusammengesetzt.

Aetherschweifelsaures Kupferoxyd.

Durch Fällung des Baryt- oder Kalksalzes mittelst schwefelsauren Kupferoxyds, oder durch Auflösen von kohlsaurem oder reinem Kupferoxyd in freier Aetherschweifelsäure erhält man das Salz in schönen, großen, blauen, achtseitigen Tafeln, welche dem zwei-und-zweigliedrigen Systeme angehören. Sie sind luftbeständig, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether, welcher das Salz aus der alkoholischen Lösung niederschlägt. Unter der Luftpumpe verliert das Salz nichts an Gewicht, wenn es nicht zu lange Zeit unter derselben gelassen wird. Nach 6 bis 8 Wochen nimmt man freilich eine Gewichtsabnahme wahr, zugleich aber bemerkt man auch die Entwicklung von Weinöl, und die Lösung des Salzes fällt jetzt Barytlösungen stark.

Bis zu 100° C. erhitzt, wird aus dem Salze kein Wasser entwickelt, und mit dem Erscheinen desselben, was bei einer wenig höheren Temperatur geschieht, geht auch schon eine vollständige Zersetzung des Salzes vor sich. Ich glaubte anfangs aus diesen Erscheinungen schliessen zu müssen, das Salz enthalte kein Krystallwasser.

Von dem unter der Luftpumpe getrockneten Salze, welches noch keine Spur von Zersetzung zeigte, wurden 2,031 Grm. durch kaustisches Kali gefällt; der geglähte Niederschlag betrug 0,4005 Grm., entsprechend 19,71 Proc. Bei einem zweiten Versuch gaben 1,115 Grm. 0,228 Grm. Oxyd, entsprechend 20,04 Proc. Diefs war indessen eine viel zu geringe Quantität für die im wasserfreien Salze enthaltene Oxydmenge, da dasselbe besteht aus:

$$\begin{array}{rcl} \text{Cu} & = & 25,31 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Cu} = 50,70 \\ 2\ddot{\text{S}} & = & 50,98 \\ \text{Äe} & = & 23,81 \\ \hline & & 100,00. \end{array}$$

Ich unterwarf daher diese Verbindung der Elementaranalyse, welche ich einmal in Liebig's Apparat und ein anderes Mal in dem von Mitscherlich angegebenen unternahm.

Im ersten Versuche erhielt ich aus 1,253 Grm. des getrockneten Salzes 0,5255 Grm. Wasser und 0,575 Grm. Kohlensäure, und im zweiten Versuche aus 2,001 Grm. des Salzes 0,843 Grm. Wasser und 0,921 Grm. Kohlensäure.

Hr. Prof. Magnus hat mit diesem Salze ebenfalls eine Elementaranalyse angestellt, deren Resultate er die Güte hatte mir mitzutheilen. Er fand in 1,423 Grm. desselben 0,29375 Grm. Oxyd, entsprechend 20,647 Proc., und in 1,26825 Grm. des Salzes 0,5435 Grm. Wasser und 0,5945 Grm. Kohlensäure.

Aus

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Mengen an Wasserstoff und Kohlenstoff:

1,253 Gr. gab.	0,5255 Gr. $\dot{\text{H}}$;	0,575 Gr. $\ddot{\text{C}}$	=4,66 Proc. H;	12,69 Proc. C
2,001 - -	0,8430 - -	0,921 - -	=4,68 - -	12,73 - -
1,26825 -	0,5435 - -	0,5945 - -	=4,75 - -	12,96 - -

Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{r}
 \dot{\text{Cu}} = 20,52 = \ddot{\text{S}} \dot{\text{Cu}} = 41,26 \\
 2 \ddot{\text{S}} = 41,48 \\
 \dot{\text{Ac}} = 19,38 \\
 4 \dot{\text{H}} = 18,62 \\
 \hline
 100,00.
 \end{array}$$

Ich darf nicht unerwähnt lassen, daß die HH. Dumas und Boullay in ihrer Arbeit über den Schwefeläther ebenfalls diese Verbindung zerlegt haben ¹⁾; sie fanden darin:

Kupferoxyd	=21,40
Unterschwefelsäure	=38,98
Kohlenstoff	=12,42
Wasserstoff	= 1,61
Wasser	=25,59
	<hr/>
	100,00

ein Resultat, das mit ihrer Berechnung sehr genau übereinstimmt, nach unserer Formel ausgedrückt, würde es folgendermaßen lauten:

$$\begin{array}{r}
 \dot{\text{Cu}} = 21,40 \\
 \ddot{\text{S}} = 43,29 \\
 \dot{\text{A}} = 19,01 \\
 \dot{\text{H}} = 17,28 \\
 \hline
 100,98.
 \end{array}$$

1) *Ann. de chim. et de phys. T. XXXVI p. 294.* — Diese Ann. Bd. XII S. 100.

Eine Verbindung dieses Salzes mit dem Ammoniak habe ich mich vergeblich bemüht darzustellen, wenn sie existirt, so ist es jedenfalls sehr schwierig, sie krystallisirt zu erhalten.

Aetherschwefelsaures Kobaltoxyd.

Aus seiner wässrigen Lösung schiefst das ätherschwefelsaure Kobaltoxyd in schönen, grossen, dunkelrothen Krystallen an, welche leicht in Wasser und Alkohol sich lösen, unlöslich in Aether sind, der die alkoholische Auflösung niederschlägt. Die Krystalle sind luftbeständig, enthalten Krystallwasser, welches sie bei einer Temperatur von 94° C. entweichen lassen, wie sie es auch theilweise im Vacuum über Schwefelsäure verlieren. 2,8465 Grm. verloren auf diese Weise 0,27 Grm.; 1,7295 Grm. gaben 0,171 Grm. ab, 1,3765 Grm. verloren 0,133 Grm. Diefs sind durchschnittlich 9,5 Proc., entsprechend 2 Atomen Wasser. Durch Kali gefällt, wurden ungefähr 20 Proc. Kobaltoxyd erhalten.

Es war nicht möglich ein Doppelsalz dieser Verbindung mit dem Kalisalz hervorzubringen. Wurden beide Salze mit einander vermischt und aufgelöst, so schoss zuerst das Kobaltsalz ganz rein und in schönen grossen Krystallen an, später folgte das Kalisalz, welches ungemein schwach roth gefärbt war.

Aetherschwefelsaures Nickeloxyd.

Ganz ähnlich dem eben beschriebenen Salze verhält sich das ätherschwefelsaure Nickeloxyd, welches in körnigen Krystallen von grüner, diesem Metalle eigenthümlichen Farbe aus der wässrigen Lösung erhalten wird. In Hinsicht auf Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether theilt es die Eigenschaften mit dem Kobaltsalz, eben so sein Verhalten in der Wärme und im Vacuum. Es verliert ebenfalls 2 Atome Krystallwasser.

Aetherschweifelsaures Zinkoxyd.

Man erhält dieses Salz in schönen, großen, wasserhellen Krystallen, welche Tafeln darstellen, die zu dem zwei- und -eingliedrigen Systeme gehören, sich, wie die meisten ätherschweifelsauren Metallsalze, leicht in Wasser und Alkohol lösen, nicht in Aether, der das Salz aus der alkoholischen Lösung fällt. Durch eine Temperatur von 50° bis 60° C. kann man das Krystallwasser vollständig entfernen, eben so im Vacuum über Schwefelsäure. Läßt man das Salz aber länger in dem luftleeren Raume, als erforderlich ist, ihm das Krystallwasser zu rauben, so bemerkt man eine fortwährende Gewichtsabnahme an demselben, es wird feucht und es entwickelt sich Aether. Zuletzt bleibt nur noch ein Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Schwefelsäure zurück, und zwar geschieht dies bei einer Temperatur von 15° bis 20° C. Dieses Salz und das ätherschweifelsaure Kupferoxyd sind die einzigen Verbindungen der Aetherschweifelsäure, an denen ich diese Eigenschaft bemerkt habe.

Von dem krystallisirten Salze verloren 2,8902 Grm. im Vacuum 0,3187 Grm. Wasser = 11,03 Proc. Außerdem lieferten 3,205 Grm., durch kohlenensaures Kali gefällt und durch Glühen des Niederschlages, 0,727 Grm. Zinkoxyd = 22,68 Proc. und 1,619 Grm. auf dieselbe Weise 0,361 Grm. = 22,29 Proc. Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Zn} & = & 22,89 \quad \ddot{\text{S}} \text{Zn} = 45,68 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 45,59 \\
 \text{Ac} & = & 21,29 \\
 2\text{H} & = & 10,23 \\
 \hline
 & & 100,00
 \end{array}$$

und das wasserfreie Salz aus:

$$\begin{array}{r}
 \text{Zn} = 25,49 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Zn} = 50,89 \\
 2\ddot{\text{S}} = 50,79 \\
 \text{Ac} = 23,72 \\
 \hline
 100,00.
 \end{array}$$

Ich habe mich bemüht, ein Salz darzustellen, das eine größere Quantität an Basis enthielte, als das beschriebene, indem ich die freie Säure mit Zinkoxydhydrat sättigte, dieses Salz mit Zinkoxydhydrat digerirte, indefs vergeblich; stets erhielt ich ein Salz, welches die angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung besaß.

Man erhält diese Verbindung gleichfalls, wenn man granulirtes Zink in Aetherschwefelsäure auflöst, was unter Wasserstoffentwicklung stattfindet.

Fällt man dieses Salz mit Ammoniak, kocht die Flüssigkeit, die verdünnt seyn muß, zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks, und filtrirt sie vom entstandenen Niederschlage ab, so erhält man ein Salz, welches Ammoniak und Zinkoxyd enthält. Aetherschwefelsaures Ammoniak mit Zink gekocht, löst von demselben sehr wenig auf.

Aetherschwefelsaures Cadmiumoxyd.

Dieses Salz stellt lange, wasserklare, prismatische Krystalle dar, welche in Aether unlöslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol sind, so daß dieser letztere ein bequemes Mittel ist, wie auch bei dem ätherschwefelsauren Zinkoxyd, eine zufällige Beimengung von schwefelsaurem Salze zu entfernen. Eben so wie das Zinksalz verliert es im Vacuum 2 Atome Wasser, ohne die Eigenschaft zu besitzen, durch ein längeres Verweilen darin vollständig zersetzt zu werden.

Aetherschwefelsaures Uranoxydul.

Durch Fällung des ätherschwefelsauren Baryts, mittelst schwefelsauren Uranoxydula dargestellt, krystallisirte

dieses Salz sehr schwierig, indem fast die ganze, grünlichgelbe Masse blumenkohlähnlich efflorescirte. Es enthält Krystallwaasser, löst sich leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, und nicht in Aether; durch Kochen wird es leicht zersetzt. An der Luft zerfließt es.

Aetherschwefelsaures Uranoxyd.

Dieses Salz wurde durch Auflösen des Oxydhydrats in Aetherschwefelsäure erhalten. Es trocknete zu einer gelben Salzkruste ein, zersetzte sich bei einer Temperatur von 60° bis 70° , nachdem es Wasser abgegeben hatte. Gegen Wasser, Alkohol und Aether verhält es sich dem Oxydulsalze ähnlich.

Aetherschwefelsaures Quecksilberoxyd.

Löst man Quecksilberoxyd in Aetherschwefelsäure auf, so erhält man beim Abdampfen eine gelbliche Salzmasse, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht zersetzt und Krystallwasser zu enthalten scheint. An der Luft zerfließt es sehr schnell, kann daher nur unter der Evaporationsglocke zum Krystallisiren gebracht werden. Es ist in Wasser und Alkohol auflöslich.

Aetherschwefelsaures Bleioxyd.

a) Das neutrale Salz.

Wenn man freie Aetherschwefelsäure, oder ihr Gemisch mit Schwefelsäure, mit kohlensaurem Bleioxyde sättigt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher beim vorsichtigen Abdampfen, am besten wenn man sie der Selbstverdunstung überläßt, sehr schöne, große, wasserhelle, tafelförmige Krystalle anschießen, welche der zwei- und zweigliedrigen Form anzugehören scheinen. Sie sind leicht in Wasser und Alkohol löslich, unauflöslich in Aether, welcher das Salz aus der alkoholischen Lösung fällt. Unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verliert das Salz sein Krystallwasser, das man ihm durch Einwirkung der

Wärme nicht entziehen kann, ohne dadurch zugleich eine vollständige Zersetzung der Verbindung herbeizuführen. Wird es einer Temperatur von 80° C. ausgesetzt, so entweicht zuerst Wasser, dann folgen bei allmählig steigender Hitze verschiedene Producte, unter denen man namentlich Aether, schweres Weinöl, zuletzt eine große Menge schweflichter Säure und endlich etwas Schwefelsäure bemerkt. Aether allein aus diesem Salze durch Destillation zu erhalten, wie bei dem Kalksalze, selbst wenn das wasserfreie Salz angewendet wurde, gelang niemals, hingegen scheint man aus dieser Verbindung am leichtesten die größte Menge von Weinöl zu erhalten, namentlich bei Anwendung des wasserfreien Salzes und einer gleich anfangs erhöhten Temperatur, freilich stets von vielem Alkohol begleitet. Ich habe mir auf diesem Wege und aus dem basischen Salze das meiste Weinöl, behufs einer Untersuchung über diese fragliche Verbindung, verschafft. Das Salz zersetzt sich schon bei der gewöhnlichen Temperatur, und kann selbst nicht in luftdicht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Ich habe ätherschwefelsaures Bleioxyd mit der größten Vorsicht vor dem Luftzutritt geschützt, aber schon nach Verlauf eines halben Jahres, und gewiß schon früher, fand ich keine Spur eines auflöslichen Salzes darin, sondern nur schwefelsaures Bleioxyd, Schwefelsäure und sehr wenig Weinöl, so daß man dasselbe kaum entdecken konnte; hingegen zeigte sich ein so starker Geruch nach Aether, daß ohne Zweifel dieser entweder als solcher entweicht, oder das Weinöl in diesen und in Schwefelsäure zerfällt. Von dieser Zersetzung, die so schnell eintritt, rührt auch der sehr angenehme Geruch her, den stets dieses Salz an sich führt.

Es wurden durchaus wasserhelle Krystalle dieses Salzes zerrieben, zwischen Fließpapier wiederholt und stark ausgepresst, und in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Es verloren dabei 3,0761 Grm. an Ge-

wicht 0,2446 Grm., entsprechend 7,95 Proc. Außerdem lieferten 6,0207 Grm. des wasserfreien Salzes, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, 3,15 Grm. Schwefelblei; dies entspricht 48,797 Proc. Bleioxyd, und 5,078 Grm. des wasserfreien Salzes gaben, durch oxalsaures Ammoniak gefällt und durch Glühen des Niederschlags, 2,4814 Grm. Bleioxyd = 47,88 Proc.

Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Pb} & = & 45,13 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Pb} = 61,35 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 32,44 \\
 \text{Ac} & = & 15,15 \\
 2\text{H} & = & 7,28 \\
 \hline
 & & 100,00
 \end{array}$$

und das wasserfreie Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Pb} & = & 48,67 \quad \ddot{\text{S}} \text{ Pb} = 66,18 \\
 2\ddot{\text{S}} & = & 34,99 \\
 \text{Ac} & = & 16,34 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Setzt man zu der Auflösung des Bleisalzes Ammoniak im Ueberschuß, so fällt ein gelber Niederschlag von Bleioxyd zu Boden, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält freies Ammoniak und Bleioxyd. In dem Maafse, als das Ammoniak entweicht, fällt auch Bleioxyd zu Boden. Dampft man die Masse vorsichtig ab und zieht den Rückstand mit Wasser auf, so krystallisirt die Flüssigkeit in Schuppen, dem margarinsauren Kali ähnlich, welche Ammoniak und Bleioxyd enthalten.

Aetherschweifelsaures Bleioxyd.

b) Basisches.

Digerirt man das eben beschriebene Salz anhaltend mit Bleioxydhydrat, so verschwindet nach einiger Zeit

die saure Reaction, welche dasselbe auf das Lackmuspigment ausübt. Die Flüssigkeit, welche man auf diese Weise erhält, die neutral gegen Pflanzenfarben reagirt und durchaus nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, trocknet stets zu einer festen, zusammenhängenden Masse ein, die nicht die geringste krystallinische Structur zeigt, sich leicht in Wasser und Alkohol löst, nicht in Aether, dem sie das Wasser, welches er zufällig enthält, entzieht. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man freie Aetherschwefelsäure mit Bleioxydhydrat sättigt. Beim Abdampfen wird die Flüssigkeit zuweilen braun; man kann diese Färbung indessen leicht durch Kochen mit thierischer Kohle entfernen. Wird die Auflösung des Salzes der Luft ausgesetzt, so bedeckt sie sich sehr bald mit einer Kruste von kohlensaurem Bleioxyd, welche nach einiger Zeit zu Boden fällt und sich von Neuem wieder bildet, so lange, bis das Salz in die zuvor beschriebene Verbindung umgewandelt ist. Man kann diese Umänderung schneller bewerkstelligen, wenn man einen Strom von kohlensaurem Gase durch die Flüssigkeit leitet; die Hälfte des darin enthaltenen Bleioxyds fällt dabei mit der Kohlensäure verbunden nieder. Diese Verbindung ist sehr viel beständiger als die neutrale. Ich bewahre schon seit mehreren Jahren von diesem Salze auf, und es ist eben so gut wie es früher war. Man muß es nur vor dem Zutritt der Kohlensäure schützen. Bei der Destillation fallen die Producte, welche von der Anwesenheit der Schwefelsäure herrühren, ganz fort, und es erscheint, wenn man die Operation gut leitet, fast nur Alkohol und Weinöl. Aether wird nicht erhalten, wenigstens nicht in dem Maasse, daß man ihn mit Sicherheit nachweisen könnte. Dieses Salz eignet sich vielleicht noch besser zur Darstellung des Weinöls als das vorhergehende, und scheint überhaupt nicht ohne Wichtigkeit für diesen Körper zu seyn, worüber ich an einem andern Orte ausführlicher sprechen werde. — Un-

ter der Luftpumpe verliert dieses Salz kein Wasser. 6,8545 Grm. desselben wurden durch oxalsaures Ammoniak gefällt und gaben 4,423 Grm. Bleioxyd = 64,67 Proc. Darnach besteht das Salz aus:

$$\begin{array}{r} 2\text{Pb} = 65,47 \\ 2\text{S} = 23,53 \\ \text{Ae} = 11,00 \\ \hline 100,00. \end{array}$$

Da man das Ätherschwefelsaure Kali und Silberoxyd als neutrale Verbindungen ansehen muß, so kann man das zuerst beschriebene Salz ebenfalls nur als solches betrachten, und nicht, wie Dumas und Boullay, als ein saures; darnach wäre dieß ein basisches Salz. Die Differenz, welche zwischen meinen Analysen und denen der französischen Chemiker in Betreff des ersten Salzes besteht, vermag ich nicht zu erklären. — Behandelt man das neutrale Bleisalz, anstatt mit Bleioxyd, mit frisch gefälltem Schwefelblei, so bildet sich eine Mercaptanverbindung.

Aetherschwefelsaures Silberoxyd.

Dieses Salz wurde erhalten, indem freie Ätherschwefelsäure mit überschüssigem Silberoxyd digerirt wurde. Dieses wurde leicht aufgelöst und lieferte beim Abdampfen kleine glänzende Krystallschuppen, die sich in Alkohol auflösen. Sie enthalten Krystallwasser, verlieren aber dasselbe nicht unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, erleiden wenigstens innerhalb 48 Stunden daselbst keinen Verlust. Von dem unter der Luftpumpe getrockneten Salze wurden 3,312 Grm. in Wasser gelöst und durch Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der geschmolzene Niederschlag betrug 1,997 Grm.; entsprechend 1,504 Grm. Silberoxyd. Dieß sind 45,42 Proc. Darnach besteht das krystallisirte Salz aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ag} & = & 46,13 \quad \ddot{\text{S}} \text{Ag} = 62,05 \\
 2 \ddot{\text{S}} & = & 31,84 \\
 \text{Ac} & = & 14,88 \\
 2 \text{H} & = & 7,15 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Das wasserfreie aus:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Ag} & = & 49,68 \quad \ddot{\text{S}} \text{Ag} = 66,83 \\
 2 \ddot{\text{S}} & = & 34,30 \\
 \text{Ac} & = & 16,02 \\
 \hline
 & & 100,00.
 \end{array}$$

Ich habe anfänglich geglaubt, durch Anwendung des kohlensauren Oxyds, statt des reinen Silberoxyds, eine andere Verbindung hervorrufen zu können, doch vergeblich, stets erhielt ich ein Salz, welches gleiche Eigenschaften mit dem erwähnten besafs, und welches 46 Proc. Silberoxyd enthielt.

Es ist bemerkenswerth, dafs dieses Salz nicht im wasserfreien Zustande erhalten werden kann, denn auch durch eine erhöhte Temperatur kann das Wasser nicht abgeschieden werden, ohne dafs das Salz eine vollständige Zersetzung erlitte. Man ist so gewohnt bei der Elementaranalyse organischer Säuren hiezu das Silbersalz zu benutzen, da es am wenigsten Zweifel über die Sättigungscapacität der Säure gestattet, so dafs man leicht auch für die Aetherschwefelsäure diese Verbindung hätte wählen können, woraus natürlich wesentliche Nachtheile entstanden seyn würden. Auch wird nicht selten das Kupfersalz für Untersuchungen der Art gewählt, doch haben wir gesehen, dafs auch dieses bei der Aetherschwefelsäure ein ganz unrichtiges Resultat gegeben haben würde.

Aus einer Vergleichung der Zusammensetzung und des verschiedenartigen Verhaltens der ätherschwefelsauren Salze leuchtet es überhaupt ein, dafs man am be-

sten verfährt, eine größere Anzahl von Salzen zu studiren, und diese aus den verschiedenen Klassen der Metalloxyde zu wählen.

VII. *Chemische Untersuchung des Bergholzes von Sterzing in Tyrol; von M. C. J. Thaulow aus Christiania.*

Das Bergholz von Sterzing¹⁾ ist schon seit langer Zeit bekannt, ohne daß es einer chemischen Untersuchung unterworfen wäre. Es ist bisher stets mit dem Asbeste vereinigt, und nur als eine besondere Art betrachtet worden¹⁾. Die Untersuchungen aber, die ich damit angestellt habe, und die in dem Folgenden mitgetheilt werden sollen, zeigen, daß das Bergholz oder der sogenannte Holzasbest ein vom Asbest ganz verschiedenes Mineral ist.

Das Mineral zu den Analysen, die ich im Laboratorium des Hrn. Prof. H. Rose anstellte, wurde mir von dem Hrn. Prof. G. Rose gütigst mitgetheilt.

Bei der qualitativen Untersuchung zeigte das Mineral einen ziemlich bedeutenden Gehalt an chemisch gebundenem Wasser. Durch's Glühen bekam das holzbraun gefärbte Mineral eine mehr röthliche Farbe, und nahm, nachdem alles Wasser ausgetrieben, etwas, aber doch sehr unbedeutend, an Gewicht zu. Wurde das nicht geglühte Mineral in einer kleinen wohl verschlossenen Flasche mit Salzsäure digerirt, so wurde Magnesia, Eisenoxyd und ein wenig Eisenoxydul aufgelöst, während in dem geglühten keine Spur von Eisenoxydul zu finden war. Die Menge des Eisenoxyduls in dem nicht

1) Vergleiche Handbuch der Mineralogie von Hoffmann, fortgesetzt von Breithaupt, Th. II, Abth. II, S. 291.

geglühten Mineral war aber sehr geringe, und die Gegenwart desselben durch kein anderes Reagenz als durch Kalium-Eisencyanid nachzuweisen. Das geglühte Mineral liefs sich schwierig, das nicht geglühte aber ziemlich leicht durch Salzsäure aufschliessen. Hierbei zeigte sich aber die merkwürdige Erscheinung, dafs die zurückbleibende Kieselsäure völlig die Form der angewandten Stücke behält, mehr als dies bei irgend einem anderen, durch Salzsäure aufschliessbaren Minerale der Fall ist. Wegen der Weichheit und Elasticität der Fasern liefs sich nämlich die Probe nicht gepulvert anwenden, sondern die langen Fasern mußten mit den Fingern zerrissen und so in kleinen Stücken mit Salzsäure digerirt werden. Diese bleiben alsdann, nach längerer Einwirkung der Salzsäure, in einem etwas aufgequollenen Zustande zurück. Mit Soda vor dem Löthrohr geschmolzen, gab die ausgewaschene und geglühte Kieselsäure ein klares farbloses Glas. Mit kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen und auf die gewöhnliche Weise der Analyse unterworfen, wurden in der Kieselsäure nur fast unwägbare Spuren von Thonerde und Kalk gefunden.

Die quantitative Zusammensetzung des Bergholzes wurde auf folgende Weise ermittelt. Das chemisch gebundene Wasser wurde durch Glühen des getrockneten Minerals bestimmt. Die genaue Bestimmung des Wassers hatte aber Schwierigkeit, theils wegen der hygroskopischen Beschaffenheit des Minerals, theils weil beim Glühen, nach dem Fortgang des Wassers, eine Gewichtszunahme stattfand (wahrscheinlich durch Oxydation des beigemengten Eisenoxyduls). 2,693 Grm. Mineral gaben nach dem Trocknen und Glühen 2,197 Grm. = 81,618 Proc., von welchen 8,06 Proc. hygroskopische Feuchtigkeit waren, die das Mineral schon beim Trocknen verlor. Die fernere Analyse geschah nur durch Aufschliessen mittelst Salzsäure. 2,47 Grm. des getrockneten, aber nicht geglühten Minerals wurden in dünnen Blättchen von 2 bis

3 Linien Gröfse mit Salzsäure auf der Sandkapsel digerirt. Die Blättchen hatten nach zweitägigem Digeriren noch immer die Form, liefsen sich aber mit dem Glasstabe der Länge nach in parallele Faden trennen. Die nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen gewogene Kieselsäure betrug 1,367 Grm. Die erhaltene Kieselsäure wurde auf die oben angeführte Weise auf ihre Reinheit geprüft.

Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten salzsauren Flüssigkeit, welche also vorzugsweise Eisenoxyd und Magnesia enthielt, wurde durch Ammoniak das Eisenoxyd niedergeschlagen und sogleich filtrirt; alsdann wurde zu der ammoniakalischen Flüssigkeit Oxalsäure gesetzt, wodurch ein wenig Kalk niedergeschlagen wurde. Der erhaltene oxalsäure Kalk wurde durch schwaches Glühen in kohlen sauren Kalk verwandelt, und hieraus die Menge des Kalks berechnet. Das Eisenoxyd, welches zuerst durch Ammoniak gefällt war, wurde nach dem Auswaschen wieder in Salzsäure aufgelöst und mit überschüssigem kaustischen Kali in einer Platinschale gekocht; alsdann aus der alkalischen Auflösung auf die gewöhnliche Weise etwas Thonerde geschieden. Das Eisenoxyd wurde nochmals in Salzsäure aufgelöst, und aus der mit Ammoniak neutralisirten Auflösung durch bernsteinsaures Ammoniak als bernsteinsaures Eisenoxyd niedergeschlagen; dieses wurde nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in reines Eisenoxyd verwandelt, dessen Gewicht 0,483 Grm. betrug. Die Auflösung, aus welcher das Eisenoxyd zum dritten Male niedergeschlagen war, enthielt etwas Magnesia, welche durch Ammoniak und phosphorsaures Natron als phosphorsaures Ammoniak gefällt, und auf die gewöhnliche Weise als phosphorsanre Magnesia bestimmt wurde. Hieraus wurde Magnesia berechnet 0,0025 Grm. Bei dem ersten Fällen des Eisenoxyds durch Ammoniak waren also Thonerde und etwas Magnesia niedergefallen, weshalb das

wiederholte Auflösen und Füllen des Eisenoxyds notwendig war.

Die größte Menge der Magnesia war nun noch in derjenigen Flüssigkeit enthalten, aus welcher das Eisenoxyd durch Ammoniak und die kleine Menge Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt waren. Die Flüssigkeit enthielt also jetzt Chlormagnesium, Chlorammonium und etwas oxalsaures Ammoniak. Um die Menge der Magnesia zu bestimmen, wurde die Flüssigkeit in einer großen Platinschale vorsichtig zur Trockniss abgedampft, hierauf die trockne Salzmasse in einen kleinen Platintiegel gebracht, und anfangs gelinde, später bis zum starken Rothglühen anhaltend erhitzt. Es blieb alsdann das Chlormagnesium, gemischt mit kaustischer Magnesia, zurück. Um das Chlormagnesium völlig zu zersetzen, wurden kleine Stücken von trockenem kohlelsauren Ammoniak zugleich mit einigen Tropfen Wasser hinzugesetzt und von Neuem erhitzt. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis die Magnesia nicht mehr an Gewicht verlor. Das Gewicht der Magnesia betrug 0,3535 Grm. Die so erhaltene Magnesia enthielt noch eine sehr geringe Menge Kieselsäure. In Salpetersäure aufgelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt, zeigte sich kein Niederschlag, sondern nur eine unbedeutende Opalisierung.

Bei einer zweiten Analyse wurde auf dieselbe Weise verfahren; nur wurde das mit Ammoniak niedergeschlagene Eisenoxyd in Salzsäure wieder aufgelöst und sogleich durch bernsteinsaures Ammoniak niedergeschlagen. Das durch's Glühen des bernsteinsauren Eisenoxyds erhaltene Eisenoxyd wurde in Salzsäure aufgelöst, wobei etwas Kieselsäure zurückblieb.

Auf die angeführte Weise wurde durch die Analyse gefunden:

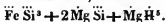
	I.	II.
Kieselsäure	55,506	55,585
Eisenoxyd	19,560	19,442
Magnesia	14,410	14,500
Wasser	10,358	10,260
Kalkerde	0,121	0,100
Thonerde	0,041	0,040
	<u>99,996</u>	<u>99,927.</u>

Diese Zusammensetzung entspricht der Zusammensetzung von 5 Atomen Kieselsäure, 1 Atom Eisenoxyd, 3 Atomen Magnesia und 5 Atomen Wasser.

Dies giebt berechnet:

Kieselsäure	55,492
Eisenoxyd	18,804
Magnesia	14,896
Wasser	<u>10,808</u>
	<u>100,000.</u>

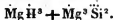
Hieraus läßt sich nun für die Zusammensetzung des Minerals die Formel $\text{Fe} \ddot{\text{Si}}^3 + \text{Mg}^3 \ddot{\text{Si}}^2 + 5 \text{H}$ ableiten, nach welcher dasselbe also aus neutralem kieselsauren Eisenoxyd mit zwei Drittel kieselsaurer Magnesia und Wasser bestehen würde. Mehr wahrscheinlich möchte aber wohl folgende Formel seyn, welche sich gleichfalls aus dem Gegebenen ableiten läßt, nämlich:



Nach dieser Formel würde das Mineral aus neutralem kohlsauren Eisenoxyd mit neutraler kieselsaurer Magnesia und Magnesiahydrat bestehen. Obgleich nach Analogie der ersteren Formel Verbindungen von Silicaten vorkommen, in denen das Neutralitäts-Verhältniß der beiden Silicate nicht gleich ist, so haben doch immer die Formeln mehr Wahrscheinlichkeit, in denen das Neutralitäts-Verhältniß gleich ist. Wo sich also eine solche Formel combiniren läßt, ist diese auch als die rich-

tigere anzusehen. Ferner hat sich aus den Untersuchungen über die Zusammensetzung des Magnesiahydrats von Fritsche ergeben ¹⁾, daß die Verbindung von MgH^s existirt, und daß die Magnesia große Neigung hat, dieß Hydrat zu bilden. Diese Thatsache scheint gleichfalls die Annahme der letzteren Formel zu rechtfertigen.

Welche von den beiden aufgestellten Formeln nun auch als die richtige angesehen werden mag, so geht doch schon aus der Analyse hervor, daß die Zusammensetzung des Bergholzes eine ganz andere ist, wie die Zusammensetzung der Mineralien, mit denen das Bergholz bis jetzt in eine Klasse gesetzt wurde. Ein ähnliches Verhalten, wie das Bergholz, zeigt der schillernde Asbest von Reichenstein, nach der Untersuchung von v. Kobell ²⁾. Dieser läßt sich auch durch Salzsäure aufschließen, wobei die Kieselsäure die Form des Minerals behält ³⁾, und enthält gleichfalls chemisch gebundenes Wasser. Die von v. Kobell angegebene Formel für den schillernden Asbest ist:



Obgleich nach der hier mitgetheilten Analyse des Bergholzes dieses eine eigenthümliche Zusammensetzung hat, und die Bestandtheile in demselben nach einem sehr wahrscheinlichen Verhältnisse enthalten sind, so daß man aus der chemischen Zusammensetzung wohl nicht den Zweifel erheben könnte, daß das Mineral ein Gemenge sey,

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVII S. 306.

2) Berzelius's Jahresbericht, No. 15, S. 224.

3) Ich habe Streifen von Bergholz von mehreren Zollen Länge mit Salzsäure anhaltend digerirt, und auf diese Weise Streifen von Kieselsäure erhalten, die im feuchten Zustande noch einen bedeutenden Zusammenhang hatten. Nach dem Trocknen wurden diese Streifen von Kieselsäure aber spröde und ließen sich leicht zerbrechen. Die getrocknete Kieselsäure zeigte auf der Oberfläche einen eigenthümlichen Glanz.

sey, so hat doch die mikroskopische Untersuchung sehr sonderbare Resultate gegeben. Die genauere Beobachtung verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Ehrenberg, so wie auch die beigelegten Zeichnungen von Hrn. Prof. Ehrenberg selbst ausgeführt sind.

1) Betrachtet man das Bergholz in seinem natürlichen Zustande unter dem Mikroskope, so bemerkt man bei gehöriger Vergrößerung sehr deutlich braun gefärbte parallele, gleichsam gegliederte Fäden, welche an den Enden, wo sie gewaltsam abgerissen sind, oft einzeln bloß liegen. Auf und zwischen diesen parallelen Fäden finden sich kleine Körperchen von verschiedener Größe und Form; gewöhnlich sind diese rund oder oval, aber selten von regelmäßiger Form. Diese Körperchen, sind niemals regelmäßig vertheilt, sondern sind an einzelnen Stellen angehäuft, während sie an anderen Stellen ganz fehlen. Das geglühte Mineral verhält sich ganz eben so, nur sind alle Theile etwas mehr gefärbt. Fig. 10 Taf. II stellt das Bergholz dar, wie es sich bei 300facher Vergrößerung unter dem Mikroskope zeigt, Fig. 11 ist dasselbe bei 800facher Vergrößerung, und Fig. 12 zeigt die zwischen den Fasern liegenden Körperchen bei 1000facher Vergrößerung.

2) Schon oben bei der Beschreibung der Analyse habe ich angeführt, daß die Kieselsäure mit Beibehaltung der Form des Minerals zurückblieb, und daß diese Kieselsäure kein Silicat mehr sey, sondern reine Kieselsäure. Bei gehöriger Vergrößerung zeigt sich diese nun gleichfalls aus parallelen Fasern bestehend, die aus einzelnen an einander hängenden Kügelchen gebildet zu seyn scheinen. Diese einzelnen Kügelchen oder eingekerbten Theile der Fasern sind ziemlich von gleicher Größe, und haben einen Durchmesser von $\frac{1}{300}$ Linie. Diese Größen sind so klein, daß ein völlig sicheres Urtheil über ihre Natur nicht festgestellt werden kann. Außer diesen farblosen, parallelen, regelmäßig getheilten

Linien ist aber nichts zu entdecken. Die Farbe und die zwischen den Fasern liegenden Körperchen sind verschwunden. Fig 10*, Fig. 11*, Fig. 12*, Fig. 13* Taf. II stellen die Kieselsäure allein dar bei 300-, 800- und 2000-fachen Vergrößerungen.

Wollte man aus diesem Factum einen Schluss ziehen, so läge wohl die Vermuthung am nächsten, daß die unregelmäßig vertheilten Körperchen eine von dem übrigen getrennte chemische Verbindung sey. Merkwürdig ist aber immer die eigenthümliche Form der Kieselsäure ¹⁾, die ganz besonders ähnlich der Form ist, welche sie im Meerschaum besitzt. (Siehe Ehrenberg in Poggend. Ann. Bd. XXXIX St. 1 Taf. I Fig. 5), so wie auch die Eigenschaft des Minerals, den Zusammenhang nicht zu verlieren, nachdem das Wasser, das Eisenoxyd und die Magnesia entfernt sind.

Obschon ich aus diesem Verhalten des Bergholzes aus Sterzing für den Augenblick nichts abzuleiten wage, so scheint mir doch diese Beobachtung der allgemeinen Beachtung werth, weshalb ich dieß mikroskopische Verhalten des Bergholzes zugleich mit der Analyse mittheilen zu müssen glaubte. Vielleicht werden wiederholte Beobachtungen bei Substanzen, die ein ähnliches Verhalten wie das hier beschriebene Bergholz zeigen, einigen Aufschluß über die Art und Weise, wie manche Mineralien in der Natur gebildet werden, geben oder zu andern wissenschaftlichen Resultaten führen können.

1) Der Amianth, das Bergleder, der Krokydolith, der schillernde Asbest zeigen, nach Ehrenberg, unter dem Mikroskope ein hiervon ganz verschiedenes Verhalten in einer gliederlosen Faserung

VIII. *Ueber die Ermittlung der Schwefelsäure
in gerichtlich-medicinischen Fällen;
von J. Franz Simon.*

Soll in gerichtlich-medicinischen Fällen durch eine Untersuchung ermittelt werden, ob in einer vermuthlich stattgehabten Intoxication die Schwefelsäure als Gift angewendet worden war, und ob der Tod als Folge der in den Körper gebrachten Schwefelsäure angesehen werden muß, so könnte es im ersten Augenblicke scheinen, als sey eine solche Nachweisung ohne Schwierigkeit. Die, gewifs selbst nach einiger Zeit, nach verübter Intoxication stattfindende Einwirkung der freien Säure auf das Lackmuspapier, die ohne sonderliche Schwierigkeiten abzuschheidende Schwefelsäure durch Baryt, scheinen das Factum einer Vergiftung durch Schwefelsäure zu begründen.

Allein es können diese Erscheinungen keinesweges beweiskräftig angesehen werden. Eine freie Säure, abgesehen von der durch Prout ¹⁾, Gmelin und Tiedemann nachgewiesenen freien Chlörwasserstoffsäure und Milchsäure im Magensaft, kann leicht in den Magen gelangen, ohne als dem Körper nachtheilig angesehen werden zu müssen, und die Reaction einer Baryterdelösung auf Schwefelsäure kann eben sowohl durch ein schwefelsaures Neutralsalz, wie schwefelsaures Kali, Natron, Magnesia, hervorgerufen worden seyn, und es können auf diese Art sogar sehr große Mengen Schwefelsäure sich zeigen, ohne daß selbst die Vermuthung einer Vergiftung auch nur im Entferntesten gerechtfertigt wäre.

1) Im *Phil. Transact.* giebt Prout die freie Chlorwasserstoffsäure im Magen auf 4,28 bis 5,13 Gran auf 16 Unzen Flüssigkeit an.

Es ist demnach klar, dafs nur die untrügliche Darlegung der freien Schwefelsäure als eine Vergiftung beweisend angesehen werden darf.

Orfila ¹⁾ schlägt dazu folgendes Verfahren vor: Wenn man sich durch Lackmuspapier von der wirklich sauren Reaction der zu untersuchenden Flüssigkeit überzeugt hat, filtrirt man, und verdampft bei gelinder Wärme bis zu einem mässigen Concentrationspunkt. *Hierauf überzeugt man sich durch Eingiefsen von Kali in einen Theil derselben, dafs sie kein durch das Kali zersetzbares und fällbares Salz enthält*, dampft dann bis zur Trocknifs ab, bringt die getrocknete Masse in eine beschlagene Retorte, und verbindet diese mit einer Vorlage, die verdünntes reines Ammoniak enthält. Man erhitzt nun bis zum Rothglühen, um die thierische Materie zu zerstören, und bekommt die condensirte Flüssigkeit, die empyreumatisches Oel, in Verbindung mit Ammoniak, und falls freie Schwefelsäure vorhanden war, saures schwefelsaures Ammoniak enthält, in der Vorlage. Diese Flüssigkeit wird mit Königswasser gekocht, wodurch das schwefligsaure Ammoniak in schwefelsaures verwandelt wird, darauf die freie Säure verjagt, mit destillirtem Wasser verdünnt und durch ein Barytsalz die Gegenwart der Schwefelsäure erkannt. Orfila erkannte auf diese Art 5 Tropfen Schwefelsäure, die in einer Pinte vegetabilischer und thierischer Flüssigkeit gemengt waren.

Eine andere Methode empfiehlt Christison ²⁾. Man unterwirft, nach ihm, die sauer reagirende Flüssigkeit einer sehr vorsichtigen Destillation, um, wenn Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure zugegen sind, diese frei überzutreiben, während die freie Schwefelsäure viel schwerer sich verflüchtigt, und daher zurückbleibt. Man

1) *Journal de chimie médicale*, Mai, p. 257 ff. Im Auszug im Pharm. Centralblatt, für 1832, S. 465.

2) Christison, Nachträge zur Abhandlung über die Gifte, 1833, S. 39.

prüft nach der Destillation die Flüssigkeit durch Silberauflösung auf Chlorwasserstoffsäure, und durch Geruch und Geschmack (?) auf Essigsäure. Sind diese noch zugegen, so wird wieder Wasser zugethan und von Neuem destillirt, und dieß so oft wiederholt, bis sich der Rückstand frei von diesen Säuren zeigt, worauf man dann die Prüfung auf freie Schwefelsäure eintreten läßt.

Diese Methoden sind umständlich, und führen, abgesehen davon, daß sie einer sehr geschickten Leitung bedürfen, keinesweges zu ganz sicheren Resultaten. Die von Orfila vorgeschlagene Methode ist immer nur bedingungsweise anwendbar, und immer wird der Theil freier Schwefelsäure, welcher eine, an eine schwächere Säure gebundene feuerbeständige Base vorfindet, an diese treten, die schwächere Säure austreiben, und somit der Untersuchung entzogen werden; und für den Fall, daß die an schwächere Säuren gebundenen feuerbeständigen Basen gerade hinreichen, die freie Schwefelsäure zu sättigen, wird in der Vorlage kein schwefligsaures Ammoniak beobachtet werden können. Die Methode von Christison hat das eben Erwähnte mit der Orfila'schen gemein, und außerdem ist hier noch zu bemerken, daß, wenn freie Essigsäure vorhanden war, diese keinesweges durch behutsame Destillation getrennt werden kann; es ist bekannt, wie schwer sich concentrirte Essigsäure in Destillationsgefäßen übertreiben läßt. Hier kann dann leicht der Beobachter zu einem irrigen Schluß verleitet werden, wenn er von der sauren Reaction in dem Rückstand der Retorte und von der Fällung des schwefelsauren Baryts auf die Gegenwart der freien Schwefelsäure schließen will. Die Gegenwart der Essigsäure aber dann durch den Geschmack und Geruch zu erkennen, möchte nicht immer, bei zugleichem Anwesenheit der verschiedenartigsten organischen Materien und der Schwefelsäure, gut möglich seyn. Dann scheinen aber Orfila und Christison die Salze schwächerer Säuren mit feuerbeständigen Basen gar nicht berücksichtigt zu haben, die

so leicht von freier Schwefelsäure zersetzt werden. Man kann sich durch einen Versuch hiervon überzeugen, wenn man Schwefelsäure zu einer Kochsalzlösung setzt und die Flüssigkeit erhitzt. Ist das gegenseitige Verhältniß nicht zu gering, so wird man in dem Brasen, welchen man an einer Glasplatte auffängt, bald durch Silberauflösung Chlorwasserstoffsäure entdecken; nur muß man sich vorsehen, daß nicht aufsteigende Partikel Kochsalz den Versuch verderben. Solche Salze, wenn sie auch nicht gerade als natürliche Gemengtheile thierischer Flüssigkeiten in sehr großer Menge auftreten, können als Nahrungs- oder Arzneimitteln in den Magen gekommen seyn, und sind unbedingt zu berücksichtigen, und deshalb wird man sich auch schwerlich in einer ähnlichen thierischen Flüssigkeit durch salpetersaures Silber von der Gegenwart freier Salzsäure überzeugen können, da die auch zugleich gegenwärtigen salzsauren Salze gleichfalls Hornsilber geben, und außerdem die meisten animalischen Stoffe mit den auflöslichen Silbersalzen unlösliche Verbindungen eingehen. *Jedenfalls gehört die sichere Darlegung einer solchen Quantität freier Schwefelsäure, welche gerade im Stande ist, die feuerbeständigen Basen zugleich zugegeneyender Salze schwächerer Säuren vollkommen zu sättigen, zu den intricatesten Fällen in der analytischen Chemie.* Eine große Reihe von Versuchen, die ich in dieser Beziehung anstellte, gaben mir zum Theil gar keine, zum Theil aber solche Resultate, welche in günstigen Fällen zwar die freie Schwefelsäure nachwiesen, in ungünstigen diesen Nachweis aber unsicher lieferten. Es war mein Augenmerk dahin gerichtet, die Anwendung der Wärme so viel als möglich auszuschließen und durch sehr starken Alkohol, mittelst der Schwefelsäure, Schwefelweinsäure zu erzeugen, ja es konnte auch wohl der Fall seyn, daß sich im Körper durch die erste Einwirkung der Schwefelsäure eine Art Schwefelfettsäure bildet. Bedenkt man nun aber wieder, daß die Schwefel-

säure, überall wo sie mit den Schleimbäuten oder mit dem Magen in Berührung kommt, theils eine angemessene Menge Flüssigkeit vorfindet, um sich zu verdünnen, theils aber durch eine reciproke Wirkung der Schwefelsäure und des thierischen Organismus eine große Menge Flüssigkeit aus allen betheiligten Gegenden der inneren Organe schleunigst zusammengezogen und abgeschieden wird, so ist wohl anzunehmen, daß eine solche Verdünnungsstufe der Schwefelsäure erzeugt wird, wo sie nicht mehr kräftig genug zur Bildung dieser Säuren auftreten kann. Glaubt man aber durch Concentration der Flüssigkeit mittelst Verdampfen die Schwefelsäure stärker zu machen, so tritt ein gewisser Theil derselben an die anwesenden Salze, und was man an Concentration gewinnt, verliert man an Schwefelsäure.

Es werden zwei Fälle stattfinden, wo der Chemiker, wenn auch gleich eine überraschend große Menge Schwefelsäure durch Baryt nachgewiesen wird, nicht mit unbedingter Sicherheit von der Gegenwart freier Schwefelsäure sprechen kann: nämlich da, wo dieselbe noch bei Lebzeiten des Vergifteten mit einem Antidot (Seiflauge, Magnesia etc.) vollkommen neutralisirt wurde, und da, wo die in den zu untersuchenden Substanzen anwesenden feuerbeständigen Basen hinreichen, die Schwefelsäure zu sättigen. Jedoch scheint es wahrscheinlich, daß durch meine weiter unten beschriebene Methode mittelst Alkohol auch dann noch, in günstigen Fällen, die Schwefelsäure nachgewiesen wird. Im Allgemeinen aber steht zu erwarten, daß in den zu untersuchenden Substanzen sich mehr Schwefelsäure vorfindet, als zur Sättigung der feuerbeständigen Basen erforderlich ist, iudessen ist es immer gut, die ungünstigen Fälle hervorzuheben; in den günstigen stößt man dann auf viel weniger Schwierigkeiten.

Kann nun aber der Chemiker in Folge seiner Untersuchung sich nur dahin aussprechen: daß eine außer-

gewöhnlich große Menge Schwefelsäure vorhanden war, auch eine saure Reaction beobachtet wurde, eine Vergiftung durch Schwefelsäure daher zwar möglich, jedoch nicht auf chemischem Wege mit Bestimmtheit zu erörtern ist, und es spricht der Leichenbefund dann durch die so charakteristisch, fast gar nicht in Zweifel lassenden Zerstörungen und Texturveränderungen, welche dieses Gift in Rachen, Schlingwerkzeugen, Speiseröhre, Magen hervorbringt, für die Schwefelsäure-Vergiftung, so scheint es mir, daß diese durch die zwar unbestimmte chemische Analyse dennoch vollkommen genug constatirt sey.

Ist aber mehr freie Schwefelsäure vorhanden, als gerade hinreicht die feuerbeständigen Basen zugleich zugegeneyender Salze vollkommen zu neutralisiren, so hat die Darlegung freier Schwefelsäure keine Schwierigkeit. Es mögen hier zwei Methoden folgen, deren man sich bedienen kann.

1) Die zu untersuchenden Substanzen werden, wenn die zu schleimige Beschaffenheit ein Filtriren unnöglich macht, auf ein Kolatorium gebracht, die festen Theile von den flüssigen getrennt, und der Rückstand so lange ausgesüßt, als er noch sauer reagirt. Durch ein anhaltendes Digeriren und Erhitzen der Flüssigkeit mit schwefelsäurefreier Salpetersäure sucht man nicht allein die organische Materie, und besonders das, wie bei allen analytischen Untersuchungen so auch hier, hinderliche Eiweiß zu modificiren, die etwa vorhandene Schwefelfettsäure zu zersetzen, sondern auch die Flüssigkeit zum Filtriren geeigneter zu machen ¹⁾. Nachdem durch Filtriren ein

1) Es ist unglanblich vortheilhafter, dieses Zusetzen und Digeriren mit Salpetersäure gleich von vorn herein vorzunehmen, als später, wenn man, um die Schwefelsäure durch Baryt zu fällen, ein Baryterdesalz zugesetzt hat. Man beobachtet in diesem letzteren Falle oft, nach Hinzusetzen der Salpetersäure, eine erneute Trübung, die von, durch die Salpetersäure modificirtem, Eiweiß herzurühren scheint, welche sich schwer sondern läßt. Ueber-

möglichst klares und überhaupt ein von organischen Beimischungen so viel als möglich freies Fluidum erhalten worden ist, nimmt man einen genau bestimmten Theil desselben, etwa das Viertel oder die Hälfte, dampft diesen ein, trocknet und glüht anhaltend in einem offenen Porcellantiegel über der Spiritusflamme der Berzelius'schen Lampe. Hat der Rückstand eine graue oder weißgraue Farbe angenommen, so zieht man ihn so lange mit einem, durch reine Salpetersäure angesäuerten Wasser aus, als noch etwas aufgenommen wird, und fällt die Schwefelsäure darin durch Barytlösung, sammelt den schwefelsauren Baryt, glüht ihn, und bestimmt sein Gewicht. Aus diesem schwefelsauren Baryt berechnet man die Menge Schwefelsäure, *welche, als an feuerbeständige Basen gebunden zu betrachten*, in der ganzen Quantität der zu untersuchenden Flüssigkeit zugegen ist.

Hierauf fällt man in der rückständigen Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Baryt, sammelt, glüht und wägt den schwefelsauren Baryt, und berechnet daraus die Quantität Schwefelsäure, *welche überhaupt in der ganzen Flüssigkeit zugegen war*, und vergleicht die durch den ersten Versuch erhaltene Menge Schwefelsäure mit der durch den zweiten Versuch erhaltenen; was dieser mehr Schwefelsäure angiebt, ist als freie Schwefelsäure zu betrachten.

Ehe jedoch diese Methode als anwendbar empfohlen werden durfte, mußten noch zwei Punkte genau festgestellt werden, und zwar: daß die schwefelsauren Salze des Kali, Natron und der Magnesia, wenn man sie mit solchen organischen Substanzen, wie sie sich im Magen vorfinden, einäschert, nicht zum Theil in Schwefelmetalle verwandelt werden, und ob eben diese schwefel-

haupt ist in diesem Falle die Abscheidung des schwefelsauren Baryts viel schwieriger. Hr. Medicinalrath Staberoh hatte die Gefälligkeit mich auf diesen Umstand aufmerksam zu machen, welchem ich bei meinen Versuchen vollkommen bestätigt sah.

sauren Salze von Ammoniaksalzen, wie Chlorwasserstoff-Ammoniak, essigsaures Ammoniak, nicht in der Art zer-
setzt werden, daß schwefelsaures Ammoniak entweicht.
Es schien mir nothwendig, in diesem Falle alles durch
Versuche zu erbärten.

Um den ersten Punkt festzustellen, wurde ein Ge-
misch von schwefelsaurem Kali, Natron und Magnesia
mit Fleischbrühe, Brodabkochung, Gummi versetzt, auf-
gekocht, filtrirt, abgedampft, und so lange in einem Por-
cellantiegel auf der Berzelius'schen Lampe geglüht,
bis der Rückstand eine weißgraue Farbe hatte. Mit
durch Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Wasser aus-
gezogen, konnte keine Spur Schwefelwasserstoff, weder
durch den Geruch, noch durch ein mit Bleiessig befeuch-
tetes und über den Tiegel gehaltenes Papier entdeckt
werden, und Baryt fällt mit Leichtigkeit die Schwefel-
säure ¹⁾). Diese Versuche wurden mehrfach mit dem-
selben Erfolge wiederholt, jedoch bemerkte ich einige
Mal beim Glühen eine geringe Entwicklung von schwef-
liger Säure, und zwar zeigten weitere Versuche, daß
allerdings die schwefelsaure Magnesia, mit organischen
Stoffen geglüht, eine geringe Menge schweflige Säure
entweichen läßt, indessen ist sie nur mühsam durch den
Geruch zu erkennen. Es wurde auch einmal eine ge-
wogene Menge schwefelsaures Kali mit ähnlichen orga-
nischen Substanzen geglüht, anhaltend calcinirt, mit chlor-
wasserstoffhaltigem Wasser ausgezogen und die Schwe-
felsäure durch Baryterde gefällt; der schwefelsaure Ba-

- 1) Man sollte in der That meinen, es müsse sich etwas Schwefelkalium bilden. Bedenkt man aber wieder, wie schwierig über-
haupt die Bildung desselben vor sich geht, welche anhaltende
hohe Hitze dazu erforderlich ist, so hat obige Erscheinung nichts
Ueberrassendes mehr. So konnte ein Bekannter von mir durch
ein fast stundenlanges heftiges Glühen von saurem schwefelsau-
ren Kali mit Kohle im Glühofen, obgleich alle freie Schwefel-
säure ausgetrieben war, keine Spur Schwefelkalium erhalten.

ryt gesondert, gegläht und gewogen, stimmte sehr annähernd in seiner Zusammensetzung mit der in dem schwefelsauren Kali enthaltenen Schwefelsäure.

Um den zweiten Punkt zu ermitteln, wurden die erwähnten schwefelsauren Salze mit Chlorwasserstoff-Ammoniak und essigsauerm Ammoniak versetzt, die Salze aufgelöst, abgedampft und in einem Porcellantiegel die Ammoniaksalze verflüchtigt. Die entweichenden Ammoniaksalze wurden in darüber gehaltenen kalten Gefäßen, so viel es anging, aufgefangen, in Wasser gelöst und auf Schwefelsäure geprüft. In der That ließen sich Spuren von Schwefelsäure entdecken. Bei genauer Beobachtung des Vorgangs zeigte es sich aber, daß die Schwefelsäure nicht, an Ammoniak gebunden, entweicht, sondern daß bei der Einwirkung einer starken Hitze zur Vertreibung der Ammoniaksalze, die Masse im Tiegel etwas decrepitiert, was besonders dem schwefelsauren Kali zuzuschreiben ist, und so mechanisch das schwefelsaure Salz in die zum Auffangen der Ammoniaksalze übergehaltenen Gefäße gelangte. Als die Erhitzung und Vertreibung dieser Salze sehr vorsichtig im Sandbade geschah, konnte keine Schwefelsäure in den entweichenden Ammoniaksalzen wahrgenommen werden.

Es folgt hieraus, daß man beim Abdampfen und Einäschern der auf Schwefelsäure zu untersuchenden Flüssigkeit mit solcher Vorsicht verfahren muß, daß kein schwefelsaures Salz verloren geht. Nachdem auf diese Art die fraglichen Punkte durch Versuche günstig für die obige comparative analytische Methode zur Entdeckung der freien Schwefelsäure in gerichtlich-medizinischen Fällen erledigt waren, dürfte diese Methode als anwendbar empfohlen werden.

2) Die andere Methode zur Entdeckung der Schwefelsäure ist zwar etwas umständlicher, doch läßt sie die Aussicht, in günstigen Verhältnissen auch die freie Schwefelsäure nachzuweisen, selbst wenn sie nur eben hinreicht

die feuerbeständigen Basen der anwesenden Salze zu sättigen. Sie beruht auf der Unlöslichkeit der schwefelsauren Salze in starkem Alkohol.

Eine Mischung organischer Stoffe, wie sie sich im Magen befinden können, wurde mit einer Quantität schwefelsauren Salzes, etwas Kochsalz und Chlorwasserstoffsäure versetzt ¹⁾, in zwei gleiche Theile getheilt, und dem einen Theile (jeder betrug 4 Unzen) 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Beide Flüssigkeiten reagirten — natürlich ungleich — sauer, beide liefsen durch Baryt die Gegenwart der Schwefelsäure erkennen. Sie wurden nun *ganz gleich*, wie folgt, behandelt: Bei einer sehr geringen Wärme, der des Stubenofens, wurden sie verdampft, bis ein syrupartiger Rückstand blieb, und bis eine kleine Quantität, mäßig erhitzt, an einer darüber gehaltenen Glasplatte einen Bräsen anschlagen liefs, in welchem salpetersaures Silber Chlorwasserstoffsäure nachwies. Sodann wurde das etwa 8fache Alkohol von 96 Proc. hinzugesetzt. Hierdurch präcipitirte sich ein sehr grofser Theil der Salze und organischer Materien, wie Leim, Schleim etc. Die alkoholischen Flüssigkeiten blieben so lange stehen, bis sie durch erneutes Ablagern von Salzen vollkommen klar geworden waren; sie reagirten jetzt noch, jedoch sehr ungleich, sauer. Sie wurden darauf zum freiwilligen, durch sehr gelinde Wärme unterstützten, Verdunsten hingestellt, und ihnen, nachdem etwa $\frac{5}{8}$ verdampft waren, wiederum

- 1) Die Salze, sowohl die schwefelsauren, als auch das Chlornatrium, wurden in diesen, so wie in den später zu erwähnenden Versuchen immer in solchen Quantitäten genommen, dafs sie gewifs das Maximum, wie sie in Magenflüssigkeiten sich vorfinden können, erreichten, um unter diesem allgemeinen Falle die ungünstigeren mit eingeschlossen zu haben; die Salzsäure wurde in nicht gröfserer Menge zugesetzt, als sie sich, nach Prout, im Magen vorfinden soll, und die Schwefelsäure so, dafs wenn das Natron des Kochsalzes daran gebunden war, noch etwas freie Schwefelsäure übrig blieb.

das 8fache Alkohol von 96 Proc. hinzugegossen. Die Flüssigkeiten trübten sich von Neuem, und schieden, neben etwas organischer Materie, eine kleine Quantität Salz ab, die sich, als sie klar geworden waren, noch um etwas vermehrt hatte. Sie wurden alsdann wiederum bis $\frac{1}{2}$ des Rückstandes sehr gelinde verdampft, und ihnen, bis zur alkalischen Reaction, kaustisches Kali zugesetzt. Hierauf wurde weiter im Dampfbade unter Anwendung erhöhter Temperatur verdampft, und gegen Ende Salpetersäure zugesetzt, — theils um das freie Kali zu sättigen, theils um durch einen Ueberschufs von Salpetersäure etwa sich gebildet habende Schwefelweinsäure zu zersetzen, — bis fast zur Trockne verdampft, alsdann in Wasser gelöst und beide wässrige Flüssigkeiten mit salzsaurer Barytlösung versetzt. In *beiden Flüssigkeiten fiel schwefelsaurer Baryt*, in der, welche ursprünglich die freie Schwefelsäure enthielt, *das Fünffache* an Gewicht des anderen — jedoch nicht so viel, als den 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsprochen hätten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs zwar die schwefelsauren Salze auf diese Weise nicht vollkommen entfernt werden können, dafs aber die freie Schwefelsäure durch den grossen Ueberschufs schwefelsaurer Baryterde als untrüglich dargethan und charakterisirt angesehen werden mufs, — und diese Methode wird mit Erfolg angewendet werden können, *wenn man in der zu untersuchenden Flüssigkeit die Quantität der Salzbasen bestimmt, eine für die Quantität der, zu untersuchenden Flüssigkeit berechnete Menge schwefelsaurer Salze in einem gleichen Verhältnifs Wasser löst, und diese, so wie die eigentlich zu untersuchende Flüssigkeit, ganz gleich wie oben behandelt.* Fällt dann am Schlufs der Untersuchung die Menge des schwefelsauren Baryts in der zu untersuchenden Flüssigkeit gröfser aus, als in der zum Gegenversuch bestimmten, so darf man dieses Plus als frei zugegen *gewesene Schwefelsäure* betrachten.

Es sind dieß zwei Untersuchungen, von denen man wenigstens die letztere nur da anstellen darf, wo die zu untersuchenden Flüssigkeiten wirklich sauer reagiren; in diesem Falle wird die Untersuchung unmittelbar nach der Intoxication, oder wenigstens sehr kurze Zeit nachher, vorgenommen werden müssen, mithin ist schwefelsaures Ammoniak darin noch nicht zu vermuthen. Ammoniakalische Salze kommen nämlich zwar im thierischen Organismus vor, aber nicht da, wo die eigentliche Lebens-thätigkeit den rein chemischen Act überwiegt, sondern da, wo letzteres die Oberhand gewinnt. Daher finden wir im Magensaft, in den Flüssigkeiten dieser ganzen Gegend fast keine Spur von Ammoniaksalzen, es sey denn, sie wären von aussen hineingebracht worden. Nun ist aber das schwefelsaure Ammoniak weder Arzneimittel, noch ein in der Technik oder den Künsten benutztes Salz, daher auch nicht wohl anzunehmen, daß es zu irgend einem Zwecke innerlich angewendet werden sollte, da es sich kaum anderswo, als im chemischen Kabinette oder in gewissen chemischen Fabriken vorfindet. Stößt man bei einer Untersuchung auf Schwefelsäure, auf schwefelsaures Ammoniak, so kann es nur da stattfinden, wo die Schwefelsäure schon längere Zeit chemisch auf die organischen Theile wirken konnte, und durch einen Act der prädisponirenden Verwandtschaft Ammoniak erzeugte, oder wo solches als Product chemischer Entmischung animalischer Stoffe auftritt. Es ist daher die größte Wahrscheinlichkeit vorhanden, wenn schwefelsaures Ammoniak vorgefunden wird, daß *dieses sich im Körper durch Zugesehyn freier Schwefelsäure bildete*, und wird es in größerer Menge vorgefunden, so kann es ohne Zweifel nur durch frei anwesend gewesene Schwefelsäure entstanden seyn, und somit in gerichtlich-medizinischen Fällen dieser gleich gesetzt werden. Schwefelsaure Salze des Kalis, Natrons oder der Magnesia werden durch das, in Folge der chemischen Entmischung,

entstehende Ammoniak ihrer Schwefelsäure nicht beraubt. Es ist daher, auf diese Betrachtungen gestützt, längere Zeit nach dem Tode allerdings chemisch noch eine Vergiftung mit Schwefelsäure nachzuweisen, wenn gleich keine saure, sondern sogar eine ammoniakalische Reaction vorhanden wäre.

Der Nachweis der hier, als zur Zeit der Intoxication, frei anwesend gewesenen Schwefelsäure wird nach der ersten Methode geliefert. Die zu untersuchenden Substanzen werden mit Wasser gewaschen, das allenfalls durch etwas Salpetersäure geschärft ist, die so gewonnene Flüssigkeit mit Salpetersäure dauernd digerirt, in einem Theile die feuerbeständigen Salze durch Einäschern isolirt (das schwefelsaure Ammoniak entweicht bei der gehörig erhöhten Temperatur), die Schwefelsäure darin mit Baryt bestimmt, und alsdann in dem anderen Theile der Flüssigkeit, nachdem sie mit der in ihr enthaltenen Salpetersäure anhaltend erhitzt worden ist, die Schwefelsäure ebenfalls durch Baryt gefällt, die beiden Mengen schwefelsauren Baryts für die ganze Flüssigkeit berechnet und verglichen.

Da Alkohol sich so günstig zur Entdeckung der Schwefelsäure anwenden läßt, und noch bessere Resultate liefern würde, wenn er nicht bei dem gewissen Grad der Verdünnung, den er durch das Vermischen mit den nur bis auf einen gewissen Concentrationspunkt abgedampften Flüssigkeiten erhält, stets eine Quantität schwefelsaurer Salze aufgelöst enthielt, so schien Aether hier mit noch mehr Erfolg anwendbar, da er die schwefelsauren Salze nicht auflöst, wohl aber die Schwefelsäure in sich aufnimmt.

Es wurden daher Versuche angestellt, um die Anwendbarkeit des Aethers zur Entdeckung freier Schwefelsäure zu ermitteln. Ganz wie bei den analogen Versuchen mit Alkohol, wurde auch hier eine Mischung von Fleischbrühe, etwas Leim, Brodabkochung u. s. w. mit

schwefelsauren Salzen, Kochsalz und Chlorwasserstoffsäure versetzt, diese Lösung in zwei Theile getheilt, und zu dem einen 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure gefügt, und beide Theile dann wie folgt behandelt: Bei einer sehr gelinden Wärme wurden sie bis zur Consistenz eines Syrups abgedampft, bis eine kleine Menge erhitzt an eine darüber gehaltene Glasplatte einen Brausen anschlagen liefs, welcher Chlorwasserstoffsäure enthielt; dann wurden sie (jeder Rückstand betrug etwa 10 Drachmen) in Flaschen mit 6 Unzen Aether übergossen, alle Salztheilchen gehörig in diesen Flaschen gesammelt, der Hals der Flaschen von Salztheilchen vollkommen gereinigt, die Flaschen gut verstöpselt und häufig umgeschüttelt. Nach 18 Stunden wurde, nachdem der Hals der Flaschen wiederum vorsichtig von allen Salztheilchen gereinigt worden war, der Aether behutsam und klar abgehoben, und durch Trichter, welche mit Glasplatten bedeckt waren, in Flaschen filtrirt. Der Aether von beiden Versuchen hatte keinen sauren Geschmack angenommen, und zeigte nur bei sehr oft wiederholtem Aufweichen des Lackmuspapiers eine geringe saure Reaction.

Es wurden in zwei Destillationen von jedem der Aether etwa drei Viertel abgezogen, und das Uebergegangene durch Verdampfen, Zusetzen von salpetersäurehaltigem Wasser, Verdunsten bis fast zur Trockne, Wiederauflösen und Zusetzen von salpetersaurem Baryt, auf Schwefelsäure geprüft, aber keine entdeckt. Der Rückstand von den Destillationen wurde eben so auf Schwefelsäure untersucht, erst anhaltend mit stark durch Salpetersäure angesäuertem Wasser geschüttelt, darauf vorsichtig, jedoch mit Anwendung starker Wärme, der Aether im Sandbade verjagt, der Rückstand bis fast zur Trockne eingedampft, wieder in Wasser gelöst und auf Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt geprüft. In dem Aether, welcher mit der, die freie Schwefelsäure

säure enthaltenden Flüssigkeit geschüttelt und digerirt worden war, wurde eine verhältnißmäfsig äufserst geringe Quantität Schwefelsäure nachgewiesen. In der andern entstand eine kaum zu bemerkende Opalisirung.

Mithin zeigt das Experiment, wie wenig der Erfolg dem, der Theorie nach doch mit Wahrscheinlichkeit zu erwartenden, entsprach. Uebrigens zeigten mir noch einige Nebenversuche, dafs die Schwefelsäure in der That nur höchst schwierig von dem Schwefeläther aufgenommen wird. Mit Wasser verdünnte Schwefelsäure theilte dem Schwefeläther, selbst anhaltend damit geschüttelt, fast keine Spur Schwefelsäure mit, wenn man nämlich die Vorsicht gebraucht, den Schwefeläther sich vollkommen vom Wasser scheiden zu lassen, und den Rand des Glases, welcher immer mit einer dünnen Schicht schwefelsäurehaltigen Wassers überzogen ist, davon zu reinigen, mit einem Wort, den vollkommen geklärten Aether zu untersuchen. Steht der Aether, unter bisweiligem Schütteln, längere Zeit mit der verdünnten Schwefelsäure in Berührung, so nimmt er eine gröfsere Menge davon auf, wird alsdann von reinem Aether getrübt, und läfst, wie oben mit Salpetersäure behandelt, durch Baryt die Schwefelsäure erkennen. Wird mit gehöriger Vorsicht über concentrirte Schwefelsäure Schwefeläther, etwa das 18 bis 20fache Volum, gegossen, durch einen Feilstrich vorher der Stand der Schwefelsäure genau bezeichnet, und dann die Schwefelsäure mit dem Aether gemischt, so entzieht erstere dem letzteren das Wasser und vermehrt sich um das Gleiche bis Zweifache des Volums. Der Aether läfst sogleich darauf keine Schwefelsäure erkennen; nach 24 Stunden hat er aber eine gewisse Quantität Schwefelsäure aufgenommen, wird dann von reinem Schwefeläther getrübt, und läfst die Schwefelsäure durch Baryt erkennen.

Es geht aus diesen Versuchen hinreichend hervor, dafs sich eine Behandlung der auf freie Schwefelsäure

zu untersuchenden Stoffe mit Schwefeläther, um die Schwefelsäure nachzuweisen, keineswegs eignet.

Eine interessante Erscheinung, die ich bei diesen meinen Versuchen beobachtet habe, muß ich noch erwähnen; es ist die Bildung einer bedeutenden Menge sehr reinen Aldehyds unter gewissen Bedingungen, welches sich durch seine besondere Schärfe, mit der es auf Augen und Nasen wirkt, und durch den rettigartigen Geruch auszeichnet.

Wenn man den Schwefeläther, um ihn auf Schwefelsäure zu prüfen, mit drei Vierteln seines Volums Wasser und etwas Salpetersäure in möglichst flachen Gefäßen im Sandbade kocht, so entweicht erst reiner Aether, sodann aber, wenn die letzten Mengen Aether verdampfen, verbreitet sich ein auf Nase und Augen höchst reizend und Thränen hervorrufender Geruch nach Aldehyd, welcher, unvorsichtig eingeathmet, höchst unangenehm wirkt. Durch Chlorwasserstoffsäure konnte kein Aldehyd erzeugt werden, wohl aber geschah die Bildung sehr vollkommen durch concentrirte Schwefelsäure, und zwar beobachtete ich dieselbe jedesmal, wenn das Sandbad, wo die Schale hineingestellt werden sollte, schon sehr heiß war, also eine kräftige Einwirkung der Schwefelsäure von vorn herein schnell erzielt wurde, und wenn die Schwefelsäure möglichst unvermischt am Boden der Schale lagerte, und also heftiger und weniger verdünnt auf den Aether wirkte. Folglich zeigte sich auch die Aldehydbildung sehr stark, wenn Schwefeläther mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wurde. Niemals aber konnte dieselbe bemerkt werden, wenn Aether mit Wasser und Salpetersäure, mit Wasser und concentrirter Schwefelsäure, selbst wenn Aether unmittelbar mit concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben, in einem Reagensglase, am wenigsten, wenn diese Flüssigkeiten in einer Retorte erhitzt wurden. Es war mir daher auch nicht möglich, das Aldehyd an Ammoniak zu binden. Mithin war

der freie Zutritt der atmosphärischen Luft eine Hauptbedingung. Sie stellte sich durch folgenden Versuch noch mehr heraus: Aether und Schwefelsäure wurden in einem Kolben gekocht; es wurde durchaus keine Aldehydbildung wahrgenommen. Als aber das Gemisch in eine erwärmte und im Sandbade stehende Schale ausgegossen wurde, zeigte sich sogleich der Geruch. Wenn sich das Aldehyd am stärksten entwickelt und man die Schale aus dem Sandbade nimmt, so verschwindet der Geruch sehr bald, und macht dem des reinen Aethers Platz, wird aber beim erneuten Erhitzen wieder hervorgerufen. Es ist also eine gewisse hohe Temperatur und der Zutritt des Sauerstoffs für diese Art der Aldehydbildung durchaus nothwendig.

Hält man über das Gefäß, woraus sich das Aldehyd entwickelt, ein Papier stark mit Salmiakgeist befeuchtet, so entwickeln sich sehr dicke weißse Nebel, die, an ein kaltes Gefäß aufgefangen, längere Zeit den pikanten Geruch exhaliren.

IX. *Ueber ein neues Vorkommen des Arsenik- kupfers in Chili; von Zinken.*

Unter chilesischen Mineralien fand sich vor San Antonio, bei Copiapo, derbes gediegenes Silber, verwachsen mit einem zinnweißen, leicht anlaufendem Fossil, welches dann, wenn es angelaufen ist, wie Kupferkies aussieht. Außerdem ist dieses Vorkommen noch von gediegenem Kupfer, kupferhaltigem gediegenen Silber, Polybasit und Kalkspath begleitet. Der Bruch des weißen Fossils ist uneben in's Kleinmuschliche, seine Form röhrenförmig, nierenförmig und kleintraubig, sonst derb. Es ritzt den Kalkspath und wird vom Flußspath geritzt;

sein Gewicht liefs sich nicht wohl bestimmen, da es zu sehr mit gediegenem Silber etc. verwachsen ist.

In offener Röhre geröstet, giebt das Erz zunächst der Probe arsenige Säure, dann einen weissen Rauch, der sich fortblasen läfst (Antimonrauch?), und wird eine röthliche, schlackenartige Masse, welche das Glas angreift und ihm die Farbe von Kupferoxydul mittheilt. Der sich entbindende Rauch riecht eine Zeit lang nach schweflichter Säure. Das gut abgeröstete Erz giebt mit Soda ein grosfes geschmeidiges Kupferkorn ohne Silbergehalt.

Auf Kohle riecht der Rauch nur anfangs nach Arsenik, das Mineral schwillt auf, wird blasig und die Kohle beschlägt mit unbedeutend wenig weissem Rauch. Mit Borax geschmolzen, giebt die Perle eine kupferoxydulrothe und satt gelbe, sehr blasige Schlacke, und hinterläfst ein geschmeidiges Kupferkorn. In Salpetersäure löst sich das Erz rasch auf und hinterläfst leichte, schwärzliche Flocken, welche sich als Schwefel mit einem geringen Arsenikgehalte zu erkennen geben. Die Zusammensetzung des Erzes ist daher Arsenik, Schwefel, Antimon und Kupfer.

Hiernach scheint das Erz dem, bei dem Condurrit vorkommenden Arsenikkupfer von Condurrow, bei Camborne in Cornwall, nahe zu stehen (Karsten's Archiv, Bd. XII S. 312).

Diefs Fossil ist zinnweifs, hart, aber dem Messer nachgebend, unter dem Hammer dehnbar und läuft an, sublimirt in der Glasröhre eine geringe Menge krystallisirte arsenige Säure, schmilzt in der Rothglühhitze zu einem grauen und spröden Korne, welches aus Kupfer, Arsenik, etwas Schwefel und Eisen besteht.

X. Klimatischer Unterschied der Ost- und Westküste von Nord-Amerika.

Folgende Beobachtungen liefern einen abermaligen Beweis von diesem Unterschiede, wenn gleich auch gerade keinen genauen numerischen Werth desselben.

Montreal in Unter-Canada (45° 31' N. und 73° 35' W. v. Greenw.). Mittel der Ablesungen um 7 Uhr Vormittags und 3 Uhr Nachmittags, angestellt vom Dr. Archibald Hall (Jameson's Journal, Vol. 21 p. 237), ursprünglich in Fahrenheit's Graden, hier reducirt auf Centesimalgrade.

	1826.	1827.	1828.	1829.	1830.
Januar	— 8,0	— 10,9	— 7,9	— 10,3	— 11,1
Februar	— 5,9	— 7,0	— 2,7	— 9,9	— 7,9
März	— 1,7	0,0	+ 0,9	— 0,6	+ 0,3
April	+ 6,1	+ 7,9	+ 7,0	+ 7,9	+ 11,6
Mai	+ 18,5	+ 14,1	+ 17,2	+ 18,1	+ 15,3
Juni	+ 22,4	+ 20,7	+ 24,5	+ 20,5	+ 19,5
Juli	+ 24,9	+ 22,8	+ 23,3	+ 22,2	+ 24,0
August	+ 23,2	+ 20,6	+ 24,6	+ 22,1	+ 22,9
September	+ 17,2	+ 17,2	+ 17,2	+ 13,9	+ 16,0
October	+ 9,7	+ 8,5	+ 8,0	+ 10,2	+ 12,1
November	+ 1,1	— 1,9	— 1,9	+ 1,4	+ 5,3
December	— 6,7	— 7,1	— 7,5	— 1,8	— 2,7
Mittel	+ 8,4	+ 7,1	+ 8,5	+ 7,8	+ 8,7
	1831.	1832.	1833.	1834.	1835.
Januar	— 10,2	— 8,9	— 7,4	— 11,5	— 8,2
Februar	— 6,2	— 8,8	— 9,5	— 2,8	— 10,2
März	+ 2,2	— 1,0	— 2,8	— 1,5	— 1,6
April	+ 8,4	+ 5,5	+ 8,3	+ 9,5	+ 4,5
Mai	+ 17,0	+ 14,5	+ 16,5	+ 13,7	+ 13,2
Juni	+ 23,9	+ 20,1	+ 18,2	+ 18,5	+ 18,6
Juli	+ 23,8	+ 21,5	+ 22,3	+ 24,6	+ 21,5
August	+ 22,9	+ 22,0	+ 19,7	+ 20,9	+ 19,8
September	+ 16,3	+ 17,3	+ 16,2	+ 17,1	+ 13,7
October	+ 10,3	+ 9,6	+ 7,4	+ 7,4	+ 9,4
November	+ 2,9	+ 0,8	+ 0,9	+ 1,4	+ 3,7
December	— 12,5	— 7,5	— 4,0	— 10,2	— 11,8
Mittel	+ 8,2	+ 7,1	+ 7,1	+ 7,2	+ 5,6

Gesamtmittel = 45°,7 F. = + 7°,6 C.

Fort Vancouver, am Columbia-Flusse, $45^{\circ} 37' 46''$ N. und $122^{\circ} 33' 38''$ W. L. v. G. ¹⁾. Das Mittel der Beobachtungen um 6 Uhr Morgens und 6 Uhr Nachmittags, angestellt vom Dr. Mac Loughlin, ursprünglich in Fahrenheit's Graden, reducirt auf Centesimalgrade von Hrn. Laugier, giebt $+12^{\circ},8$ C., ein Resultat, welches wegen bekannter Eigenschaft der Temperaturen homonymer Stunden noch um zwei bis drei Zehntel eines Grades zu *klein* ist.

Die *monatlichen* Extreme (die Temperatur um 6^h Morgens als *Minimum*, und die um 2^h Mittags als *Maximum* angenommen) und Mittel sind folgende:

1832.	2 ^h .	6 ^h .	Mittel.
Mai	+37 ^o ,8	+ 5 ^o ,5	+14 ^o ,1
Juni	+37 ,2	+10 ,5	+15 ,1
Juli	+35 ,0	+11 ,7	+16 ,9
August	+33 ,3	+15 ,5	+21 ,5
September	+28 ,3	+13 ,3	+18 ,4
October	+20 ,0	+10 ,0	+12 ,8
November	+18 ,9	+ 5 ,0	+10 ,4
December	+18 ,3	+ 7 ,8	+11 ,4
Januar	+16 ,1	—11 ,1	+ 1 ,0
Februar	+15 ,0	— 0 ,6	+ 9 ,3
März	+17 ,8	+ 3 ,3	+ 9 ,5
April	+21 ,7	+ 2 ,8	+12 ,7

(*Compt. rend.* 1835, p. 267.)

- 1) Nach einer Bestimmung des Dr. Gairdner (*Jameson's Journ.* Vol. XX p. 67), der daselbst vom Juni 1833 bis Mai 1834 ebenfalls meteorologische Beobachtungen angestellt hat, aus denen sich aber, wie sie a. a. O. gegeben sind, kein sicheres Resultat über die klimatischen Verhältnisse des Ortes ziehen läßt.

11

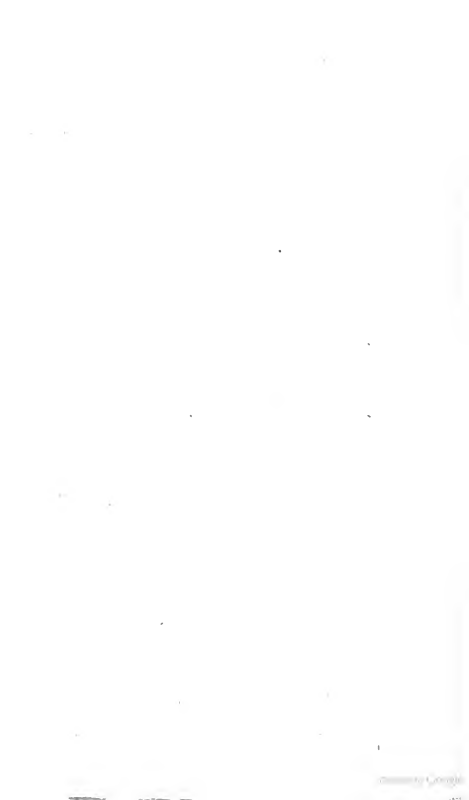
2

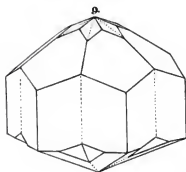
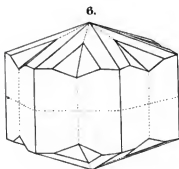
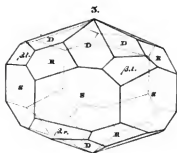
3

4

5











Widener Library



3 2044 089 553 903